

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-090581

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl.

G03C 7/407

G03C 5/26

G03C 7/413

(21)Application number : 07-251167

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 28.09.1995

(72)Inventor : NAKAHANADA MANABU

UEDA YUTAKA

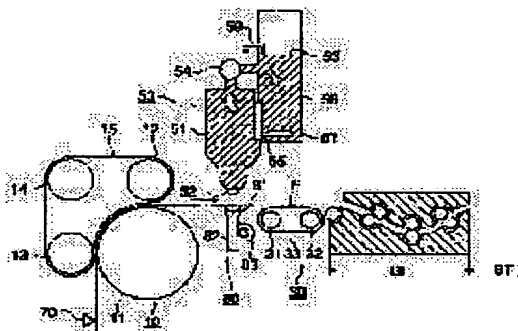
KOBAYASHI HIROAKI

HAGIWARA MOEKO

**(54) METHOD FOR SUPPLYING COLOR DEVELOPER FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND DEVELOPING METHOD****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the unevenness of development, to enable rapid development and to obtain excellent processing stability by supplying a specified amount of either one of a portional solution having a low pH and another portional solution having a high pH to the emulsion layer of the sensitive material and then, supplying another portional solution to the emulsion layer.

**SOLUTION:** In this processing method, a development means 50 is provided in the downstream of a conveying route of the sensitive material P on a heating drum 11 and has a first processing vessel 51 and a second processing vessel 56 as the containers contg. a processing solution (color developer) for processing the sensitive material P. The first and second processing vessels 51 and 56 are tightly sealed off from the outside atmosphere. The color developer consists of two solutions, namely a portional solution having a pH of  $\leq 7$  and another portional solution having a pH of  $\geq 8$  and these portional solutions are received in the first and second processing vessels 51 and 56 respectively. A specified amount of either one of the portional solution having a pH of  $\leq 7$  and the portional solution having a pH of  $\geq 8$  is supplied to emulsion layers of the sensitive material P through a space and then, the other portional solution is supplied to the emulsion layer.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 20.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The processing liquid for the color developments consists of at least two partial liquid, pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid. the aforementioned pH — seven or less partial liquid and pH — the supply method of the color development processing liquid of the silver-halide photosensitive material of eight or more partial liquid which carries out the amount supply of specification of one of the partial liquid to the emulsion layer of silver-halide photosensitive material through space at least, and subsequently supplies the remaining partial liquid

[Claim 2] The supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material according to claim 1 that seven or less above [ which is supplied to silver-halide photosensitive material / pH ] partial liquid and pH are characterized by the liquid capacity of eight or more partial liquid being [ the partial liquid of another side ] 0.01 or more times [ less than 100 ] to one partial liquid.

[Claim 3] The supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material according to claim 1 or 2 characterized by containing a color development chief remedy in seven or less above [ pH ] partial liquid.

[Claim 4] The supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material according to claim 3 characterized by carrying out 0.005 mol/L-1.00 mol/L content of the color development chief remedy at seven or less above [ pH ] partial liquid.

[Claim 5] The supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material according to claim 1 or 2 characterized by carrying out 0.1 mol/L-3.5 mol/L content of the alkali chemicals at eight or more above [ pH ] partial liquid.

[Claim 6] The supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material according to claim 1 or 2 characterized by supplying all the partial liquid in the process of the color development within two thirds of time after the liquid of this beginning of time is supplied while moving from from to the following process when the first liquid is supplied to silver-halide photosensitive material at the process of the color development.

[Claim 7] One [ at least ] partial liquid of seven or less above [ pH ] partial liquid and pH eight or more partial liquid supplied to the aforementioned silver-halide photosensitive material is the supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material according to claim 1, 2, or 6 characterized by mixing with water substantially with a solid-state processing agent, and being obtained.

[Claim 8] The development method of the silver-halide photosensitive material characterized by supplying one partial liquid to silver-halide photosensitive material through space even if the processing liquid for the color developments consists of at least two, pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid, and this \*\* cannot be found.

[Claim 9] The development method of a silver-halide photosensitive material according to claim 8 that seven or less above [ which is supplied to silver-halide photosensitive material / pH ] partial liquid and pH are characterized by the liquid capacity of eight or more partial liquid being [ the partial liquid of another side ] 0.01 or more times [ less than 100 ] to one partial liquid.

[Claim 10] The development method of a silver-halide photosensitive material according to claim 8 or 9 characterized by carrying out 0.005 mol/L-1.00 mol/L content of the color development chief remedy at seven or less above [ pH ] partial liquid.

[Claim 11] The processing liquid for the color developments consists of at least two, pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid. Even if there is none of these \*\*, one partial liquid is supplied to silver-halide photosensitive material through space. For seven or less above [ pH ] partial liquid and pH, the liquid capacity of eight or more partial liquid is [ another side ] less than 100 times to one partial liquid. The development method of the silver-halide photosensitive material which carries out 0.005 mol/L-1.00 mol/L content of the color development chief remedy at seven or less above [ pH ] partial liquid, and is characterized by carrying out 0.1 mol/L-3.5 mol/L content of the alkali chemicals at eight or more above [ pH ] partial liquid.

[Claim 12] The development method of a silver-halide photosensitive material according to claim 8, 9, or 11 characterized by for the processing liquid for the color developments consisting of at least two, pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid, and supplying both partial liquid to silver-halide photosensitive material through space.

[Claim 13] The development method of a silver-halide photosensitive material according to claim 8, 9, 11, or 12

characterized by supplying all the partial liquid in the process of the color development within two thirds of time after the partial liquid of this beginning of time is supplied while moving from from to the following process when the first partial liquid is supplied to silver-halide photosensitive material at the process of the color development.

[Claim 14] One [ at least ] partial liquid of s v n or less above [ pH ] partial liquid and pH eight or more partial liquid supplied to the aforementioned silver-halide photosensitive material is the development method of a silver-halide photosensitive material according to claim 8, 9, 11, 12, or 13 characterized by mixing with water substantially with a solid-state processing agent, and being obtained.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the supply method of the color development processing liquid of silver-halide photosensitive material (only henceforth sensitive material and a sensitized material), and the development method, in more detail, this invention presses down development nonuniformity, can be processed quick and relates to the supply method of the color development processing liquid of silver-halide photosensitive material and the development method excellent in processing stability.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is in the inclination for low supplement-ization of a mini-laboratory to advance from a viewpoint of pollution regulation in recent years, and for the update rate per day of photographic-processing liquid to fall by this. Especially the color development liquid high-concentration-ized for quick processing tends to receive air oxidation, and tends to produce the problem of it becoming impossible to maintain the deposit of precipitation, generating of tar, and the processability ability further stabilized by degradation of liquid. In order to improve air oxidation, color development liquid encloses with the good container of sealing nature, and the art of the method to spray is indicated by JP,6-324455,A etc. Only with the technology of only this official report, sufficient development property is not acquired and practical use is not presented.

[0003] Moreover, the art of a spraying method is indicated by U.S. JP,5121131,B, and oxidization liquid performs processing and the purpose and operation gestalt also differs the sensitized material after development from this invention.

[0004] Moreover, in order to reply to the needs of speeding up of processing of the latest color paper, the art which raises the permeability of a color development chief remedy is indicated by JP,2-203338,B by dividing a color development chief remedy and alkali chemicals into two. It completely differs that this official report uses the roller which the sensitized material was made to flood with processing liquid completely, or became wet etc. from the art which carries out constant-rate supply of the processing liquid like this invention. Although color development liquid is divided into two also in this invention, in this invention, one side of the divided color development liquid is supplied through space, and the permeability of a color development chief remedy is raised by leaps and bounds by high-concentration-izing a color development chief remedy.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the method of given [ aforementioned ] in JP,6-324455,A, although we are anxious about the shelf life in the case where processing liquid decreases in number, as compared with the method using the conventional processing tub, the update rate of processing liquid becomes high and its processing stability tends to improve. However, since the aforementioned method is a thing about a redox amplification process, remarkable limitation of the range of the kind of applicable sensitized material is carried out.

[0006] Since the dura mater of the usual silver-halide photosensitive material is carried out in the state before processing liquid is supplied, its permeability of processing liquid is low, and processing advance nature (especially development advance nature) also falls so much. Especially, in color development processing, since halogenide ion is eluted out of a silver halide as silver development advances, in an art with little processing volume supplied to a sensitized material, halogenide ion becomes high concentration, and advance of a development reaction is suppressed further. In the case of aforementioned JP,6-324455,A, since there are few silver contents in a sensitized material, although the concentration of halogenide ion did not become a problem, it becomes a serious problem at the usual silver-halide photosensitive material.

[0007] In aforementioned JP,6-324455,A, a means to promote the reaction of processing liquid is not indicated, but when it applies to the usual silver-halide photosensitive material, quite long time is needed for the color development, and it becomes a big problem in respect of quick nature, and a demand of the present commercial scene is not filled.

[0008] Although high concentration-ization of a chief remedy becomes an effective means in order to quicken color development processing, shelf life falls greatly that oxidation reaction of a chief remedy generally tends to advance by high concentration-ization. Although the shelf life of liquid is improved a little by the method of enclosing color development liquid given in aforementioned JP,6-324455,A with the good container of sealing nature, the deposit of precipitation and generating of tar occur that oxidation reaction of a color development chief remedy still tends to progress, and it is in the inclination which the blinding of a processing liquid feeder produces.

[0009] Color development processing liquid is divided into two kinds at JP,2-203338,B, and the art using the color

development liquid in low pH is indicated. However, in this art, since a sensitized material is made to flood with processing liquid or color development liquid is supplied using a roller, the effective area product ratio of a processing device becomes quite large, oxidation of a color development chief remedy occurs, and generating of tar is caused. Thus, in the art given in JP,2-203338,B, it has left the big technical problem to the shelf life at the time of consecutive processing.

[0010] The purpose of this invention presses down development nonuniformity, can be processed quick, and is to offer the supply method of the color development processing liquid of silver-halide photosensitive material and the development method excellent in processing stability.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the following composition.

[0012] 1. Processing Liquid for Color Developments Consists of at Least Two Partial Liquid, PH Seven or Less Partial Liquid and PH Eight or More Partial Liquid. the aforementioned pH — seven or less partial liquid and pH — the supply method of the color development processing liquid of the silver-halide photosensitive material of eight or more partial liquid which carries out the amount supply of specification of one of the partial liquid to the emulsion layer of silver-halide photosensitive material through space at least, and subsequently supplies the remaining partial liquid

[0013] 2. Supply method of color development processing liquid of silver-halide photosensitive material given in the above 1 whose seven or less above [ which is supplied to silver-halide photosensitive material / pH ] partial liquid and pH are characterized by liquid capacity of eight or more partial liquid being [ the partial liquid of another side ] 0.01 or more times [ less than 100 ] to one partial liquid.

[0014] 3. Supply method of color development processing liquid of silver-halide photosensitive material given in the above 1 or 2 characterized by containing color development chief remedy in seven or less above [ pH ] partial liquid.

[0015] 4. Supply method of color development processing liquid of silver-halide photosensitive material given in the above 3 characterized by carrying out 0.005 mol/L-1.00 mol/L content of color development chief remedy at seven or less above [ pH ] partial liquid.

[0016] 5. Supply method of color development processing liquid of silver-halide photosensitive material given in the above 1 or 2 characterized by carrying out 0.1 mol/L-3.5 mol/L content of alkali chemicals at eight or more above [ pH ] partial liquid.

[0017] 6. Supply method of color development processing liquid of silver-halide photosensitive material given in the above 1 or 2 characterized by supplying all partial liquid in process of the color development within two thirds of time after liquid of this beginning of time is supplied while moving from from to following process when the first liquid is supplied to silver-halide photosensitive material at process of the color development.

[0018] 7. One [ at least ] partial liquid of seven or less above [ pH ] partial liquid and pH eight or more partial liquid supplied to the aforementioned silver-halide photosensitive material is the supply method of the color development processing liquid of a silver-halide photosensitive material given in the above 1, 2, or 6 characterized by mixing with water substantially with a solid-state processing agent, and being obtained.

[0019] 8. Development method of silver-halide photosensitive material characterized by supplying one partial liquid to silver-halide photosensitive material through space even if processing liquid for the color developments consists of at least two, pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid, and this \*\* cannot be found.

[0020] 9. Development method of silver-halide photosensitive material given in the above 8 whose seven or less above [ which is supplied to silver-halide photosensitive material / pH ] partial liquid and pH are characterized by liquid capacity of eight or more partial liquid being [ the partial liquid of another side ] 0.01 or more times [ less than 100 ] to one partial liquid.

[0021] 10. The development method of a silver-halide photosensitive material the above 8 characterized by carrying out 0.005 mol/L-1.00 mol/L content of the color development chief remedy at seven or less above [ pH ] partial liquid, or given in nine.

[0022] 11. Processing Liquid for Color Developments Consists of at Least Two, PH Seven or Less Partial Liquid and PH Eight or More Partial Liquid. Even if there is none of these \*\*, one partial liquid is supplied to silver-halide photosensitive material through space. For seven or less above [ pH ] partial liquid and pH, the liquid capacity of eight or more partial liquid is [ another side ] less than 100 times to one partial liquid. The development method of the silver-halide photosensitive material which carries out 0.005 mol/L-1.00 mol/L content of the color development chief remedy at seven or less above [ pH ] partial liquid, and is characterized by carrying out 0.1 mol/L-3.5 mol/L content of the alkali chemicals at eight or more above [ pH ] partial liquid.

[0023] 12. The development method of a silver-halide photosensitive material given in the above 8, 9, or 11 characterized by for the processing liquid for the color developments consisting of at least two, pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid, and supplying both partial liquid to silver-halide photosensitive material through space.

[0024] 13. The development method of a silver-halide photosensitive material given in the above 8, 9, 11, or 12 characterized by supplying all the partial liquid in the process of the color development within two thirds of time after the partial liquid of this beginning of time is supplied while moving from from to the following process when the first partial liquid is supplied to silver-halide photosensitive material at the process of the color development.

[0025] 14. One [ at least ] partial liquid of seven or less above [ pH ] partial liquid and pH eight or more partial liquid

supplied to the aforementioned silver-halide photosensitive material is the development method of a silver-halide photosensitive material given in the above 8, 9, 11, 12, or 13 characterized by mixing with water substantially with a solid-state processing agent, and being obtained.

[0026] Hereafter, this invention is described in detail.

[0027] [Silver-halide photosensitive material] As an example of the sensitized material used by this invention, the silver-halide color photography sensitive material containing chloride emulsion and the silver-halide color photography sensitive material containing iodine silver bromide or a silver-bromide emulsion are mentioned.

[0028] [Processing liquid supply means] Not the art that makes a sensitized material like the usual auto-processor flood completely minding the space as used in the field of this invention with processing liquid but processing liquid is made to fly, or it means applying processing liquid uniformly using a curtain coating machine and sponge.

[0029] A processing liquid flight means to make processing liquid fly through space as a processing liquid supply means to a sensitized material, a processing liquid application means to apply processing liquid to a sensitized material through space like a curtain coating machine, etc. are mentioned. As a processing liquid flight means to make processing liquid fly through space to a sensitized material Like the thing of the same structure as the ink-jet head section of an ink jet printer, or the thing of structure given in JP.6-324455,A The thing which makes a sensitized material generate [ in / the flight means after processing / for processing liquid ] a pressure through a gaseous phase, and makes it fly actively, the thing which makes processing liquid fly like a spray bar according to the fluid-pressure force applied to the flight means after processing through space at a sensitized material are mentioned. Since what supplies processing liquid by vibration, the thing which supplies processing liquid by bumping are mentioned as a processing liquid flight means to make the processing liquid by the thing of the same structure as the ink-jet head section of an ink jet printer fly through space to a sensitized material, the processing liquid amount of supply is controlled and the processing position of Japanese lacquer and a sensitized material can also be chosen, it is desirable.

[0030] Moreover, the thing by which the thing which supplies processing liquid to a sensitized material through space as a processing liquid supply means from a linear supply head, or the thing which supplies processing liquid to a sensitized material through space from a field-like supply head also supplies processing liquid to a sensitized material through space from a punctiform supply head, or the other methods may be used. When a sensitized material is a sheet, in moreover, the state where the physical relationship of a sensitized material and a supply head is being fixed, using the supply head of the shape of a field equivalent to the size of a sensitized material Although processing liquid may be supplied to a sensitized material through space from a supply head, even if it is [ a supply head ] smaller to supply processing liquid to a sensitized material through space from a supply head, shifting the physical relationship of a supply head and a sensitized material, processing liquid can fully be supplied to a sensitized material, and it is desirable. Moreover, in order to supply processing liquid to a sensitized material quickly although a supply head may move when using a linear supply head, it is desirable to move a sensitized material to a linear supply head in addition to a linear supply head and a linear parallel direction. In order to make the processing time regularity especially, it is desirable to move a sensitized material to a linear supply head and a linear perpendicular direction.

[0031] The amount of supply as used in the field of this invention is processing volume supplied to a direct emulsion side, when a processing liquid supply means minds space, and when making sensitive material immersed and supplying processing liquid, it points out the thing of the amount of supplements of a supplement agent. As for the processing liquid for the color developments, it is desirable to supply the emulsion side of sensitive material directly.

[0032] a [heating means] — the temperature of the sensitized material heated by the heating means — warming of 40 degrees C or less — although a grade is sufficient, 40 degrees C or more are desirable, and especially 50 degrees C or more are desirable 45 more degrees C or more Moreover, in order that 150 degrees C or less may be desirable and may prevent boil of processing liquid further from the thermal resistance of a sensitized material, or the controllability of processing, especially 90 degrees C or less are desirable 100 degrees C or less.

[0033] A radiation heating means to heat by radiation of a conduction heating means to contact sensitized materials, such as a heat drum and a heat belt, and to heat by conduction as a heating means to heat a sensitized material, a convection-current heating means to heat by the convection current of a dryer etc., infrared radiation, the electromagnetic wave of a RF, etc. is mentioned.

[0034] Moreover, when [ at which a heating means heats ] silver-halide photosensitive material exists previously, having the heating control means controlled so that the aforementioned heating means heats can prevent unnecessary heating, and it is desirable. This has a conveyance means to convey silver-halide photosensitive material by the predetermined bearer rate, and a sensitized material detection means to detect existence of the aforementioned silver-halide photosensitive material of the predetermined position of the conveyance direction upstream of the aforementioned conveyance means rather than the point which a heating means heats, and based on detection of the aforementioned sensitized material detection means, when the aforementioned heating control means control, it can attain them. After the aforementioned sensitized material detection means detects existence from the nonexistence of the silver-halide photosensitive material of the aforementioned predetermined position and the aforementioned sensitized material detection means detects existence of the silver-halide photosensitive material of the aforementioned predetermined position to nonexistence after predetermined-time progress, as for the control in this case, it is desirable to control so that the aforementioned heating means carries out predetermined heating until after predetermined-time progress.

[0035] Silver-halide photosensitive material is what prepared the silver-halide emulsion layer on the base material, and even if it prepares in on side of a base material, you may prepare it in both sides. The emulsion side of silver-halide photosensitive material may be a field of the side which prepared the silver-halide emulsion layer, and in the case of what was prepared in both sides, even if it is a front face, it may be a rear face.

[0036] [Solid-state processing agent supply means] As a solid-state processing agent supply means to supply a solid-state processing agent to a processing liquid container, although there are well-known methods, such as JP,63-137783,U, 63-97522, and JP,1-85732,U, when a solid-state processing agent is a tablet, as long as it supplies a tablet to a processing liquid container, what means is sufficient, for example. Moreover, although the means by the method with the screw or screw of a publication is in the means and JP,63-105159,U of a gravity fall method given in JP,62-81964,U, 63-84151, or JP,1-292375,A, or 63-195345 when a solid-state processing agent is granulation or powder, it is not limited to these.

[0037] It is desirable that it is 0.1g or more as an amount supplied to 1 time of a solid-state processing agent from points, such as durability of a solid-state processing agent supply means and precision of 1 time of an input, and, on the other hand, 50g or less is desirable from the point of dissolution time.

[0038] [Supplement water] Although the water reproduced although supplement water was liquid which has the operation which dissolves the solid-state processing agent supplied to a processing liquid container and it was usually water may be used, the substantial water in the color development liquid of the silver-halide photosensitive material which is substantially mixed with water with the solid-state processing agent said by this invention, and is obtained says the thing of the above-mentioned supplement water.

[0039] [Solid-state processing agent] A solid-state processing agent is a processing agent of the solid-state containing the processing agent component of the processing liquid which processes a sensitized material. Powder, a tablet, a pill, granulation, etc. are mentioned to a solid-state processing agent. Moreover, what gave water-soluble covering of water-soluble polymer etc. to the front face if needed may be used. The powder as used in the field of this invention means the aggregate of a particle crystal. The granulation as used in the field of this invention is that which corned powder, and it is desirable that it is a granular object with a particle size of 50-5000 micrometers. Although the tablet as used in the field of this invention carried out compression molding of powder or the granulation at the fixed configuration, it means things.

[0040] The pill as used in the field of this invention means what was fabricated in roundish [wore by the granulation or tableting] (a potato form and a globular form are included). Also in the above-mentioned solid-state processing agent, generating of handling top dust has little direction which is either of the shape of the shape of granulation, the shape of a tablet, and a pill, and since injection precision is good, it is desirable. Furthermore, also in it, a sex is easy, it dissolves rapidly, concentration does not change [that it is a tablet-like supplement precision is / direction / high and moreover, it is dealt with, and] suddenly, and it is a book.

[0041] In order to solidify a photographic-processing agent, arbitrary meanses, such as forming an enveloping layer, are employable by spraying a water-soluble binder on the front face of the photographic-processing agent which kneaded and molding-ized a strong solution, fines, or a granular photographic-processing agent and a granular water-soluble binder, or carried out temporary molding (refer to each official report of JP,4-29136,A, 4-85533 - 4-85536, and 4-172341).

[0042] After corning a solid-state processing agent powdered as a manufacturing method of a desirable tablet, it is the method which forms by performing a tableting process. There is an advantage that solubility and shelf life are improved and a photograph performance also becomes stable as a result from the solid-state processing agent which only mixed the solid-state processing agent component, and was formed of the tableting process. The granulation method for a tablet, granulation, or pill formation can use well-known methods, such as a rolling granulation, a knockout granulation, a compression granulation, a crack granulation, a stirring granulation, a fluid bed granulation, and spray drying granulation. Moreover, it is desirable to add a water-soluble binder 0.01 to 20% of the weight on the occasion of a granulation. As a water-soluble binder, celluloses, dextrans, sugar-alcohol, polyethylene glycols, and cyclodextrin are desirable.

[0043] Although the example of a desirable compound is given to below, it is not limited to this.

[0044] I. A water-soluble polymer polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, A polyvinyl pyrrolidone, a polyvinyl acetal, a polyvinyl acetate, An amino alkyl methacrylate copolymer, a methacrylic-acid-methacrylic-ester copolymer, II. saccharides glucose, such as a methacrylic-acid-acrylic-ester copolymer and methacrylic-acid system betaine type polymer, Disaccharides, such as monosaccharides, such as a galactose, a maltose, SAKUROSU, and a lactose, Sugar-alcohol, such as a mannitol, a sorbitol, and erythritol, A pullulan, a methyl cellulose, an ethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, A hydroxypropyl methyl cellulose, an acetic-acid phthalic-acid cellulose, hydroxypropyl methyl-cellulose phthalate, Hydroxypropyl methyl-cellulose acetate succinate, carboxy methyl ethyl cellulose, As a desirable compound, especially dextrans, a starch decomposition product, etc. also in these The block polymer of a polypropylene glycol and a polyethylene glycol (Pluronic type polymer), A polyethylene glycol (weight average molecular weight 2,000-20,000), The methacrylic-acid-methacrylic-ester copolymer and methacrylic-acid-acrylic-ester copolymer which are represented by OIORAGITTO made from REMU Pharma, The dextrin represented by erythritol, a maltose, mannitol, the pineapple flow by the Matsutani chemistry company, or pineapple DEKKUSU and a starch decomposition product, and the methacrylic-acid system betaine type polymer represented by YUKAFOMA by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. are mentioned.

[0045] As for these materials, it is desirable that it is 20% or less 0.5% or more to the weight of a solid-state processing agent, and they are desirable. [especially 20% or less 0.5% or more of]

[0046] Next, in case pressurization compression of the obtained granulation object is carried out and a tablet is formed, a well-known compressor, for example, a hydraulic press machine, a single-engined formula tableting machine, a rotary system tableting machine, and a pull y KETTENGU machine can be used. It is still more preferably desirable at the time of a granulation to carry out judgment granulation of every component, alkali chemicals, the preservatives, etc.

[0047] The manufacture method of a tablet processing agent can be manufactured by the common practice indicated by JP,51-61837,A, 54-155038, 52-88025, British JP,1,213,808,B, etc.

[0048] [Color development down stream processing] Color development down stream processing as used in the field of this invention is after the first processing liquid for the color developments is supplied to sensitive material until it floods the processing liquid (for example, a bleach fix bath, bleach liquor, the stop solution) of the following process with supply or the processing liquid of the following process.

[0049] [Color development processing] The time of color development down stream processing is time after color development liquid is first supplied to a sensitized material until it floods the processing liquid of the following process with supply or the processing liquid of the following process. 5 seconds or more, when 8 seconds or more perform color development processing stably enough, it is desirable, and 180 or less seconds is desirable, 60 more or less seconds is desirable, and that the color development liquid with which especially 30 or less seconds were supplied to the sensitized material deteriorates, or dry, and generating of a sludge takes place etc. can prevent having a bad influence on a sensitized material, and, as for especially the time of this color development down stream processing, is desirable.

[0050] In the color development processing liquid of this invention, it is desirable that pH is four or less partial liquid and or more 10 partial liquid although seven or less partial liquid and or more 8 partial liquid are contained.

[0051] The color development processing liquid of this invention points out the processing liquid of all the things containing a compound with the capacity which can contribute to the development reaction of sensitive material, for example, a color development chief remedy, alkali chemicals, etc. Furthermore, solution, water, etc. with which a surfactant, the solubilizing agent of a color development chief remedy, preservatives, etc. are contained are contained.

[0052] Although it is desirable that one partial liquid is 0.01 or more-time 100 or less times to the partial liquid of another side as a ratio of the liquid capacity of the color development liquid supplied, 0.1 or more-time 10 or less times are more desirable, and below 0.5 or more time double precision is the most desirable.

[0053] Although the processing volume for the color developments supplied to the emulsion side of silver-halide photosensitive material from each supply means has [ 1m of sensitized materials ] desirable 5-150ml per two, it is more desirable that it is 10-100ml, and it is most desirable that it is further 10-50ml.

[0054] Although the total quantity of the processing liquid for the color developments supplied to the emulsion side of silver-halide photosensitive material has [ 1m of sensitized materials ] desirable 10-300ml per two, it is more desirable that it is 10-100ml, and it is most desirable that it is further 20-60ml.

[0055] Although it is desirable that it is less than the first 2/3 of a color development process as for the time when the processing liquid for the color developments is altogether supplied on a sensitized material side, it is more desirable that it is less than 1/3, and it is most desirable that it is especially 1/10.

[0056] Although it is desirable to make it be proportional to the light exposure to a sensitized material as for supply of the color development processing liquid to silver-halide photosensitive material, it is not necessary to make it be proportional.

[0057] The following are mentioned as a desirable example of the sequence of supply of the processing liquid for the color developments.

[0058] (1) color development chief-remedy content acid liquid → — alkali-chemicals content alkaline liquid (2) color development chief-remedy content — acid — liquid → alkali chemicals and color development chief-remedy content alkaline liquid (3) water → — color development chief-remedy content acid liquid → — alkali-chemicals content alkaline liquid (4) water → color development chief-remedy content — acid — liquid → alkali chemicals and color development chief-remedy content alkaline liquid (5) alkali-chemicals content alkaline liquid → — color development chief-remedy content acid liquid (6) alkali-chemicals and color development chief-remedy content alkaline liquid → — color development chief-remedy content acid liquid (7) water → — alkali-chemicals content alkaline liquid → — color development chief-remedy content acid liquid (8) water → alkali-chemicals and color development chief-remedy content alkaline liquid → — color development chief-remedy content acid liquid — in acid liquid, pH means seven or less partial liquid, and, as for alkaline liquid, pH means eight or more partial liquid here. In this, (1), (2), (3), and (4) are mentioned as a desirable example, and (1) and (3) are still more desirable.

[0059] As for a color development chief remedy, it is desirable that it is the p-phenylene diamine system compound which has a water-soluble machine. What has the aforementioned water-soluble machine on [ at least one ] the amino group of a p-phenylene diamine system compound or a benzene nucleus is mentioned. As a concrete water-soluble machine, it is  $-(CH_2)_n-CH_2OH$ ,  $-(CH_2)_m-NHSO_2-(CH_2)_nCH_3$ ,  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-CH_3$ , and  $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2m+1$  (m and n express zero or more integers, respectively.).  $-COOH$  basis,  $-SO_3H$  set, etc. are mentioned as a desirable thing.

[0060] As a concret instantiation compound of a color development chief remedy used preferably, following (C-1) - (C-18) is mentioned.

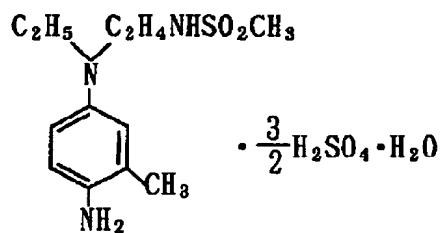
[0061]

[Formula 1]

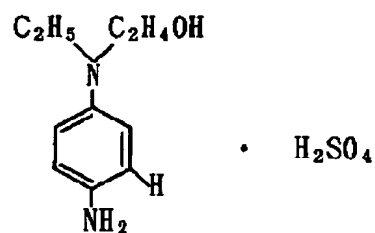


## [例示発色現像主薬]

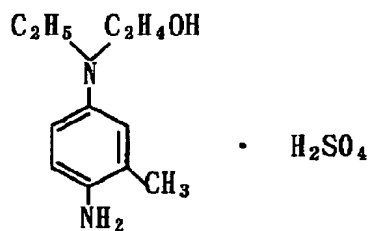
(C-1)



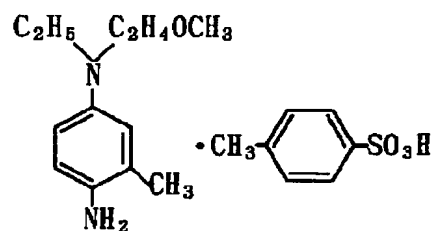
(C-2)



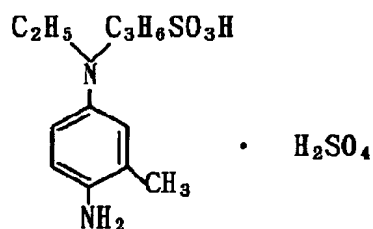
(C-3)



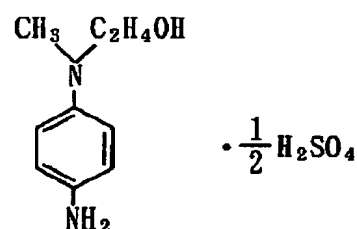
(C-4)



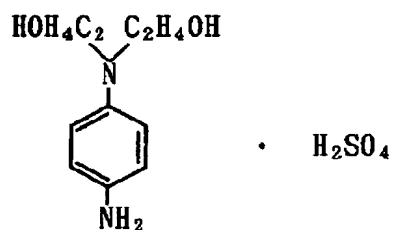
(C-5)



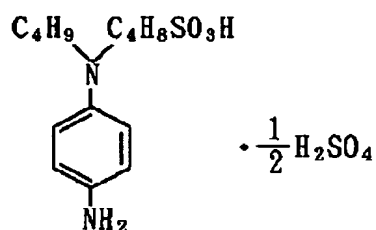
(C-6)



(C-7)



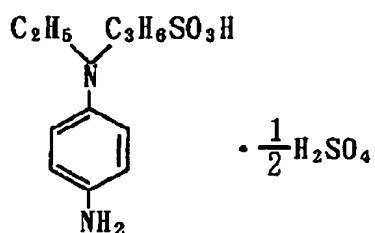
(C-8)



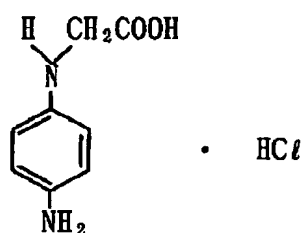
[0062]

[Formula 2]

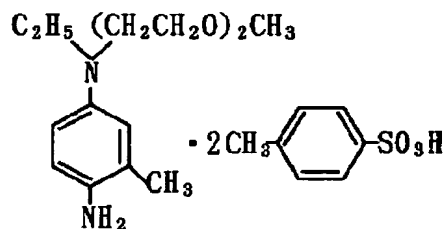
(C-9)



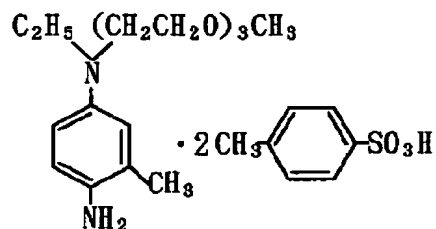
(C-10)



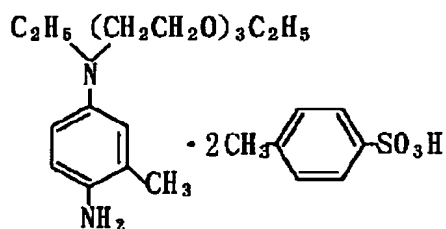
(C-11)



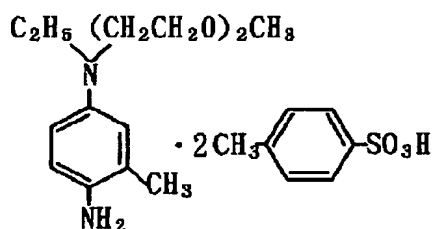
(C-12)



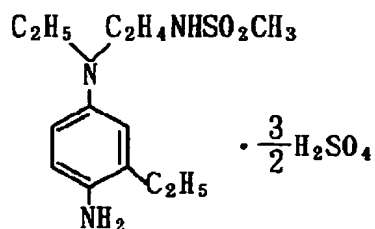
(C-13)



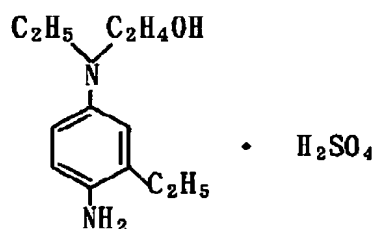
(C-14)



(C-15)



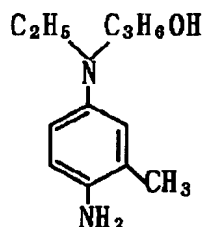
(C-16)



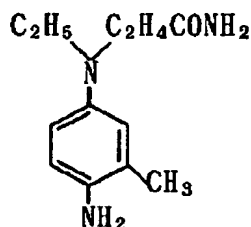
[0063]

[Formula 3]

(C-17)



(C-18)



[0064] What is preferably used among the compounds of the aforementioned publication is (C-1), (C-2), (C-3), (C-4), (C-15), and (C-17) (C-18) a compound shown.

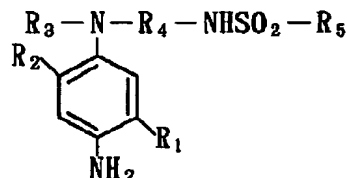
[0065] Moreover, the color development chief remedy used preferably is a p phenylenediamine system color

development chief remedy which has the water-soluble machine expressed with the following general formula [P].

[0066]

[Formula 4]

一般式 [P]



[0067] (In a general formula [P], R1 and R2 express a hydrogen atom, a halogen, an alkyl group, an alkoxy group, or the acylamino machine.) R3 expresses an alkyl group and R4 expresses an alkylene machine. R5 expresses the alkyl group or aryl group which is not replaced [ substitution or ].

As these concrete instantiation compounds, following compound (C-19) - (C-35) is mentioned in addition to the above-mentioned compound. These compounds are shown by the concrete basis of R1-R5 of a general formula [P] being shown.

[0068]

[Formula 5]

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
C-19	-H	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>
C-20	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-21	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>
C-22	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-23	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-24	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-25	-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH(-CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-26	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-27	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
C-28	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C-29	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> Cl
C-30	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -NHCO-CH <sub>3</sub>
C-31	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
C-32	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-33	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-34	-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-35	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>

[0069] Among the above-mentioned instantiation compounds, preferably, it is (C-20), (C-27), (C-29), (C-30), and

(C-33), and is desirable most in the instantiations of all above (C-1). Moreover, the concrete composition method of the compound of a general formula [P] is compoundable according to the method of a publication to JP,4-37198,A. The above-mentioned color development chief remedy is usually used in the form of salts, such as a hydrochloride, a sulfate, and a p-toluenesulfonic-acid salt.

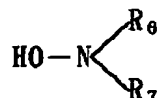
[0070] moreover, the aforementioned color development chief remedy is independent — it is — two or more sorts may be used together, and it may be used together with monochrome developing agent, for example, a phenidone, 4-hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidone, a M. tol., etc. by request, and you may use

[0071] It is stable in copy genuineness ability to contain the compound shown by the following general formula [H] or [B] in a color development agent, there are fogging produced in the unexposed section and an advantage of being few, and, moreover, in the case of a solid-state processing agent, the shelf life of a solid-state processing agent becomes good compared with other compounds.

[0072]

[Formula 6]

一般式 [H]

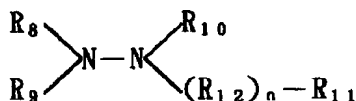


[0073] In a general formula [H], although an alkyl group, an aryl group, an R'-CO-machine, or a hydrogen atom is expressed, respectively, even if the alkyl group R<sub>6</sub> and whose R<sub>7</sub> are not hydrogen atoms simultaneously and which is expressed with R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> is the same, they may differ, and its alkyl group of carbon numbers 1-3 is desirable respectively. Furthermore, these alkyl groups may have a carboxylic-acid machine, a phosphoric-acid machine, a sulfonic group, or a hydroxyl group. R' expresses an alkoxy group, an alkyl group, or an aryl group. Also including that in which the alkyl group and aryl group of R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, and R' have a substituent, it may join together, and R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub> may constitute a ring, for example, they may constitute the heterocycle like a piperidine, a pyridine, triazine, or a morpholine.

[0074]

[Formula 7]

一般式 [B]



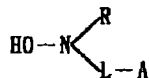
[0075] In a general formula [B], R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, and R<sub>10</sub> express the alkyl group which is not replaced [ a hydrogen atom, substitution, or ], an aryl group, or a heterocycle machine, and R<sub>11</sub> expresses the alkyl group which is not replaced [ a hydroxy group, the hydroxy amino group, substitution, or ], an aryl group, a heterocycle machine, an alkoxy group, an aryloxy group, a carbamoyl group, and the amino group. As a heterocycle machine, it may be 5 - 6 member ring, and saturation or an unsaturation is [ it may consist of C, H, O, N, S, and a halogen atom, and ] sufficient. R<sub>12</sub> expresses the divalent basis chosen from -CO-, -SO<sub>2</sub>-, or -C(=NH)-, and n is 0 or 1. Especially R<sub>11</sub> may express an alkyl group, an aryl group, and the basis chosen from a heterocycle machine at the time of n=0, and R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> may form a heterocycle machine jointly.

[0076] Especially the compound shown by the following general formula [D] among the compounds of a general formula [H] is desirable.

[0077]

[Formula 8]

一般式 [D]



[0078] (In a general formula [D], L expresses an alkylene machine, A expresses a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl, the amino group, an ammonio machine, a carbamoyl group, or a sulfamoyl group, and R expresses a hydrogen atom or an alkyl group.) L, A, and R may be replaced by each also in no replacing also including a straight chain and branched chain. L and R may connect and a ring may be formed.

It explains still in detail about the compound shown by the general formula [D]. Among a formula, L expresses the alkylene machine which may replace the straight chain of carbon numbers 1-10, or branched chain, and its carbon numbers 1-5 are desirable. Specifically, bases, such as a methylene, ethylene, trimethylene, and a propylene, are mentioned as a desirable example. As a substituent, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl, and the ammonio machine that may carry out alkylation are expressed, and a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, and a hydroxyl are mentioned as a desirable example. A

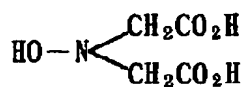
expresses a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl or the amino group that may carry out alkylation, an ammonio machine, a carbamoyl group, or a sulfamoyl group, and is mentioned as an example with desirable carboxyl group, sulfonic group, hydroxyl, phosphono machine, and carbamoyl group that may carry out alkylation. - As an example of L-A, a carboxymethyl machine, a carboxy ethyl group, a carboxy propyl group, a sulfoethyl machine, a sulfo propyl group, a sulfo butyl, a phosphono methyl group, a phosphono ethyl group, and a hydroxyethyl machine can mention as a desirable example, and can mention as an example with especially desirable carboxymethyl machine, carboxy ethyl group, sulfoethyl machine, sulfo propyl group, phosphono methyl group, and phosphono ethyl group. R expresses the alkyl group which may replace the straight chain of a hydrogen atom and carbon numbers 1-10, or branched chain, and its carbon numbers 1-5 are desirable. As a substituent, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphono machine, a phosphinic acid machine, a hydroxyl or the amino group that may carry out alkylation, an ammonio machine, a carbamoyl group, or a sulfamoyl group is expressed. There may be two or more substituents. As R, a hydrogen atom, a carboxymethyl machine, a carboxy ethyl group, a carboxy propyl group, a sulfoethyl machine, a sulfo propyl group, a sulfo butyl, a phosphono methyl group, a phosphono ethyl group, and a hydroxyethyl machine can mention as a desirable example, and can mention as an example with especially desirable hydrogen atom, carboxymethyl machine, carboxy ethyl group, sulfoethyl machine, sulfo propyl group, phosphono methyl group, and phosphono ethyl group. L and R may connect and a ring may be formed.

[0079] Next, although the typical example of a compound is shown among the compounds expressed with a general formula [D], this invention is not limited to these compounds.

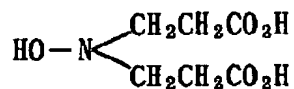
[0080]

[Formula 9]

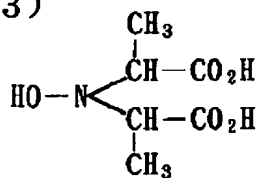
D-(1)



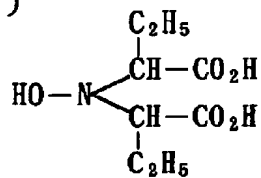
D-(2)



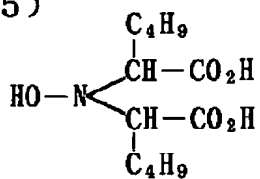
D-(3)



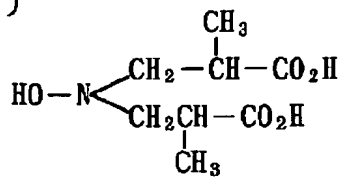
D-(4)



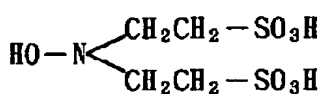
D-(5)



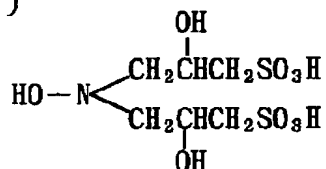
D-(6)



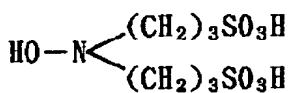
D-(7)



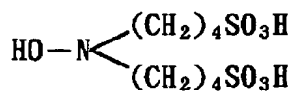
D-(8)



D-(9)



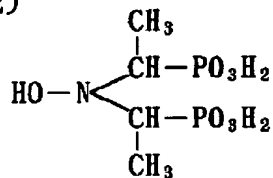
D-(10)



D-(11)



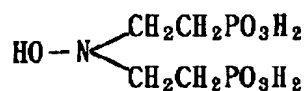
D-(12)



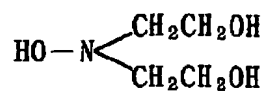
[0081]

[Formula 10]

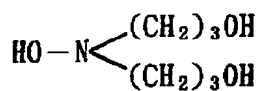
D - (13)



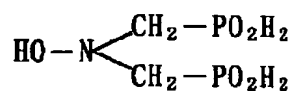
D - (14)



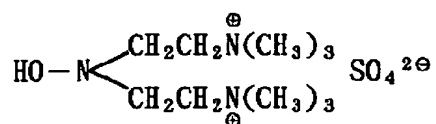
D - (15)



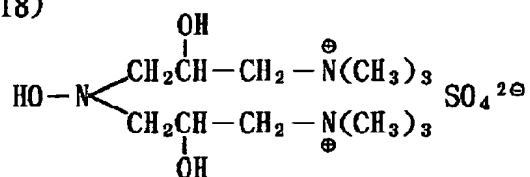
D - (16)



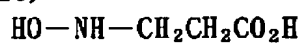
D - (17)



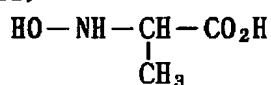
D - (18)

D - (19)  $\text{HO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 

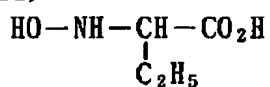
D - (20)



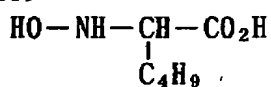
D - (21)



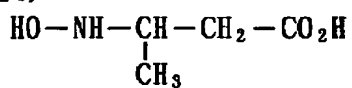
D - (22)



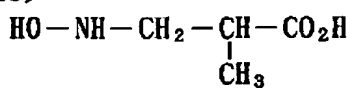
D - (23)



D - (24)



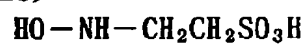
D - (25)



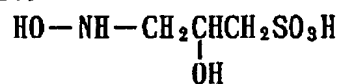
[0082]

[Formula 11]

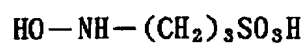
D - (26)



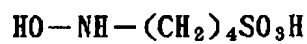
D - (27)



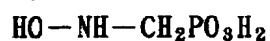
D - (28)



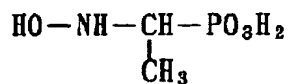
D - (29)



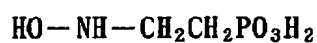
D - (30)



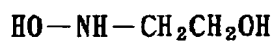
D - (31)



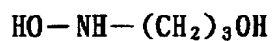
D - (32)



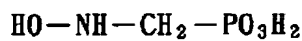
D - (33)



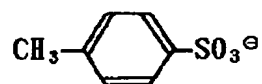
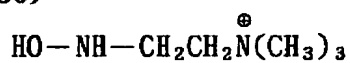
D - (34)



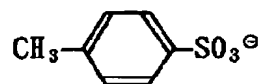
D - (35)



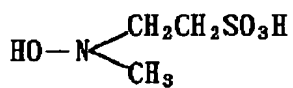
D - (36)



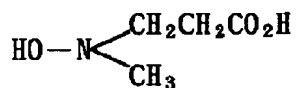
D - (37)



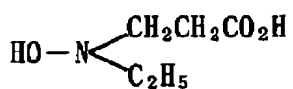
D - (38)



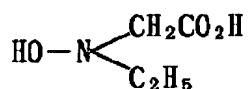
D - (39)



D - (40)



D - (41)

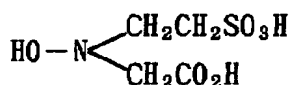


[0083]

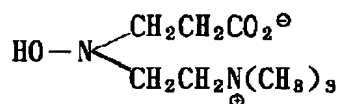
[Formula 12]



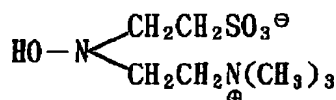
D - (42)



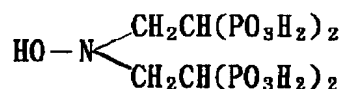
D - (43)



D - (44)



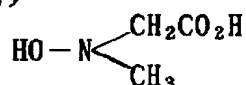
D - (45)



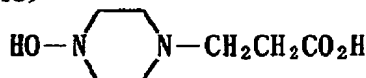
D - (46)



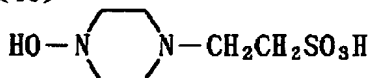
D - (47)



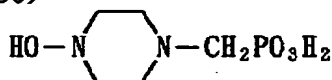
D - (48)



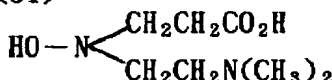
D - (49)



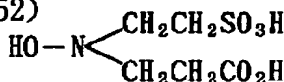
D - (50)



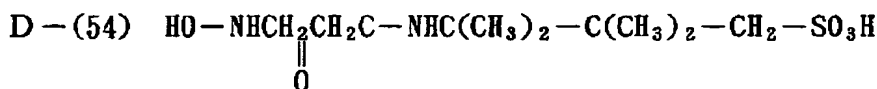
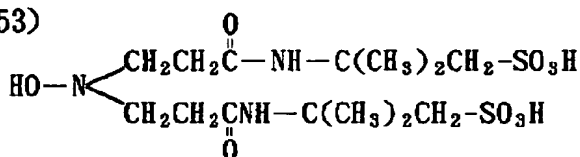
D - (51)



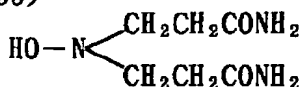
D - (52)



D - (53)



D - (55)



[0084] The compound shown by these general formulas [H] or the general formula [B] is usually used in forms, such as the amine of isolation, a hydrochloride, a sulfate, a p-toluenesulfonic-acid salt, an oxalate, phosphate, and acetate.

[0085] A sulfite can be used for the color development processing liquid of this invention as preservatives. As this sulfite, a sodium sulfite, potassium sulfite, a sodium bisulfite, potassium bisulfite, etc. are mentioned. Although it is desirable to be contained in the same processing liquid as a color development chief remedy as for a sulfite, it may not be so. The concentration of a sulfite has desirable  $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$  mol/l.

[0086] A buffer can be used for the color development processing liquid of this invention. as a buffer Potassium carbonat , a sodium carbonate, a sodium bicarbonate, a potassium bicarbonate, Phosphoric-acid 3 sodium, phosphoric-acid 3 potassium, phosphoric-acid 2 potassium, boric-acid sodium, A boric-acid potassium, 4 boric-acid sodium (boric acid), a 4 boric-acid potassium, Ortho-hydroxybenzoic-acid sodium (sodium salicylate), an ortho-hydroxybenzoic-acid potassium, A 5-sulfo-2-hydroxy sodium benzoate (5-sodium sulfosalicylat ) and a 5-sulfo-2-hydroxybenzoic-acid potassium (5-sulfosalicylic-acid potassium) are desirable .

[0087] Although alkali chemicals are used for the color development processing liquid of this invention, as alkali chemicals, a lithium hydroxide, a sodium hydroxid , a potassium hydroxide, etc. are mentioned other than the

after mentioned buffer.

[0088] Moreover, as concentration of alkali chemicals, 0.1 ~ 3.5 mol/l is 0.3 ~ 1.2 mol/l desirable still more preferably. When alkali chemicals cannot be dissolved under the influence of temperature and other solutes, it is desirable to use it in the range of the amount which can be dissolved.

[0089] An accelerator can be used for the color development processing liquid of this invention, and a thioether system compound, a p-phenylene diamine system compound, quaternary ammonium salt, para aminophenol, an amine system compound, polyalkylene oxide, 1-phenyl-3-pyrazolidone, hydronium ion, the Mesoyl-on type compound, an ion type compound, imidazole derivatives, etc. can be added as an accelerator in it if needed.

[0090] As for the color development processing liquid of this invention, what (10 to 4 or less mol/l of benzyl alcohol is contained in this processing liquid) does not contain benzyl alcohol substantially is desirable.

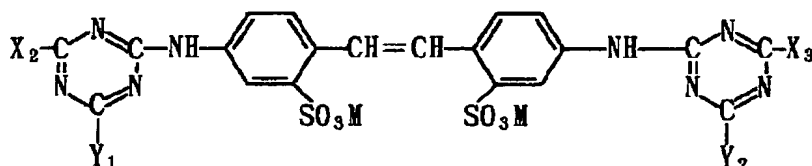
[0091] In the color development processing liquid of this invention, a chloride ion and bromine ion can be added for the purpose, such as fogging prevention. When directly added by this color development processing liquid, although the chloride of sodium, a potassium, ammonium, nickel, magnesium, manganese, calcium, or cadmium is mentioned, desirable things are a sodium chloride and potassium chloride as chloride-ion feed materials. Moreover, it may be supplied with the form of the opposite salt of the fluorescent brightener added by the color development processing liquid of this invention. As feed materials of bromine ion, although the bromide of sodium, a potassium, ammonium, a lithium, calcium, magnesium, manganese, nickel, cadmium, a cerium, or a thallium is mentioned, desirable things are a potassium bromide and a sodium bromide.

[0092] It is desirable from the point of the effect of the purpose of this invention to make the color development processing liquid of this coloring contain a thoriadynyl stilbene system fluorescent brightener. The compound shown by the following general formula [E] as this fluorescent brightener is desirable.

[0093]

[Formula 13]

一般式 [E]



[0094] Setting to the above-mentioned general formula [E], X2, X3, Y1, and Y2 are halogen atoms, such as a hydroxyl group, chlorine, or a bromine, an alkyl group, an aryl group, and [0095] respectively.

[Formula 14]



[0096] Or -OR25 is expressed. Respectively, it is here, and in R13 and R14, R15 and R16 express an alkylene machine (a substitution product is included), R25 expresses a hydrogen atom, an alkyl group (a substitution product is included), or an aryl group (a substitution product is included) for a hydrogen atom, an alkyl group (a substitution product is included), or an aryl group (a substitution product is included), and M expresses a cation.

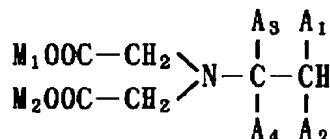
[0097] In addition to this, various additives, such as a stain inhibitor, a sludge inhibitor, and an interlayer effect accelerator, can be used further again.

[0098] Moreover, it is desirable that the chelating agent shown in a color development agent and monochrome developer constituent by following general formula [K-I]- [K-V] is added.

[0099]

[Formula 15]

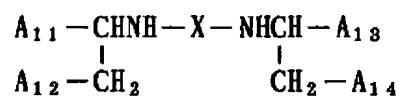
一般式 [K - I]



[0100]

[Formula 16]

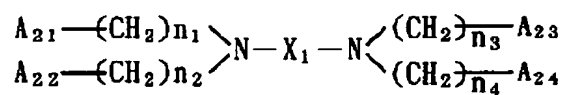
## 一般式〔K - II〕



[0101]

[Formula 17]

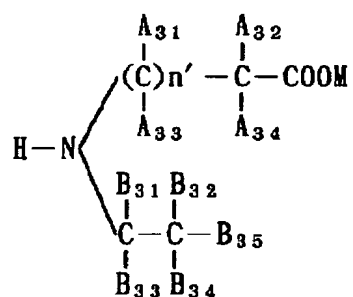
## 一般式〔K - III〕



[0102]

[Formula 18]

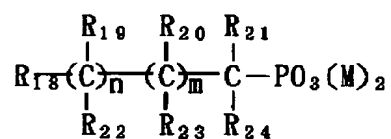
## 一般式〔K - IV〕



[0103]

[Formula 19]

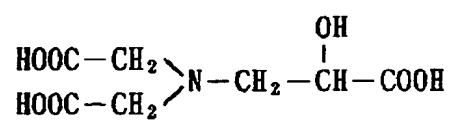
## 一般式〔K - V〕



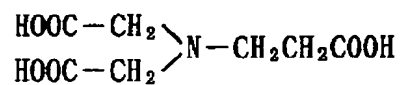
[0104]

[Formula 20]

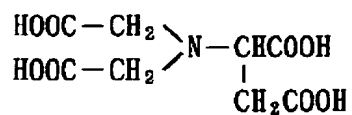
K - I - 1



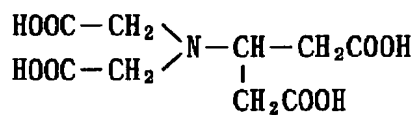
K - I - 2



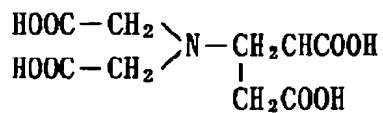
K - I - 3



K - I - 4



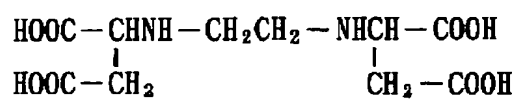
K - I - 5



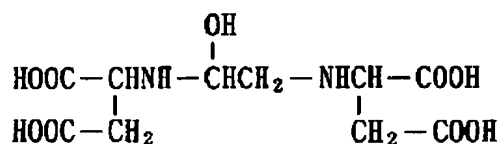
[0105]

[Formula 21]

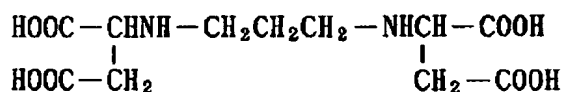
K - II - 1



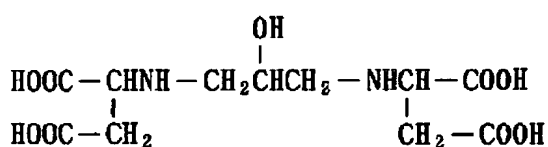
K - II - 2



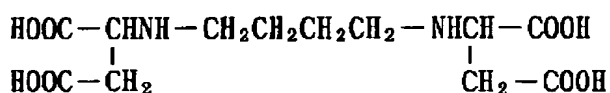
K - II - 3



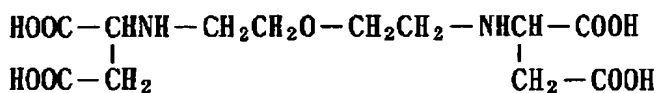
K - II - 4



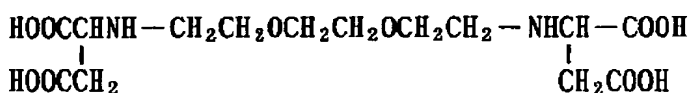
K - II - 5



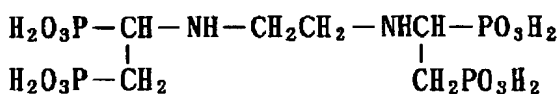
K - II - 6



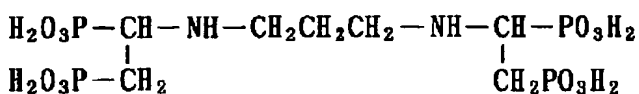
K - II - 7



K - II - 8



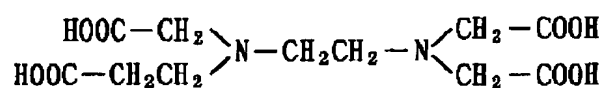
K - II - 9



[0106]

[Formula 22]

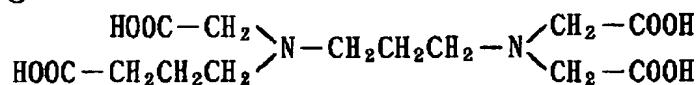
K - III - 1



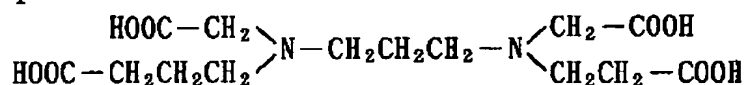
K - III - 2



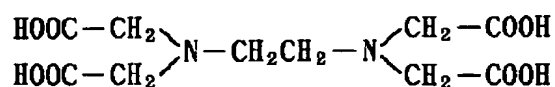
K - III - 3



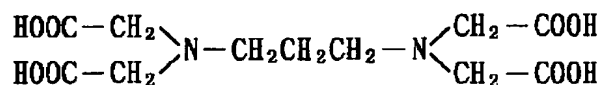
K - III - 4



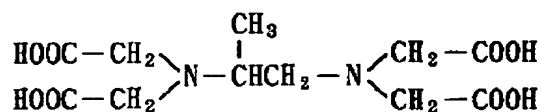
K - III - 5



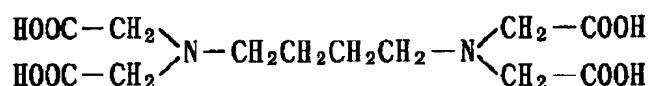
K - III - 6



K - III - 7



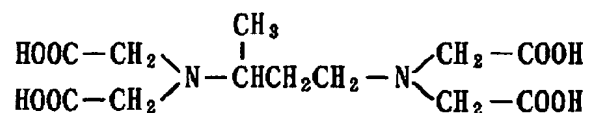
K - III - 8



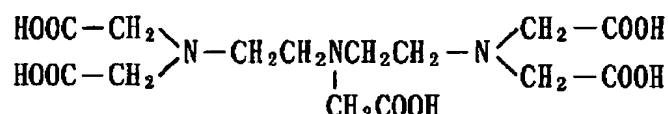
[0107]

[Formula 23]

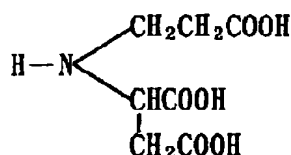
K - III - 9



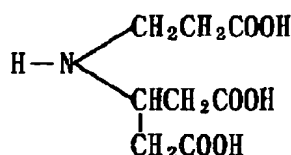
K - III - 10



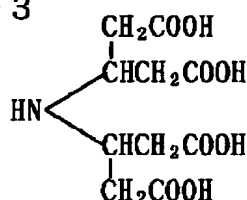
K - IV - 1



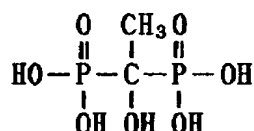
K - IV - 2



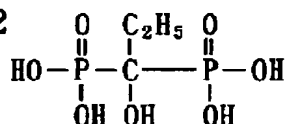
K - IV - 3



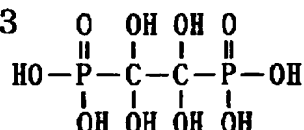
K - V - 1



K - V - 2



K - V - 3



[0108] Also in these chelating agents, it divides and K-I -2, K-II -1, K-II -5, K-III -10, K-IV -1, and K-V -1 are used preferably.

[0109] The above-mentioned color development agent can be made to contain an anion, a cation, both sexes, and the field side activator of a Nonion further again. Moreover, you may add various surfactants, such as an alkyl sulfonic acid, an aryl sulfonic acid, an aliphatic carboxylic acid, and an aromatic carboxylic acid, if needed.

[0110] Although the concentration of a p phenylenediamine system color development chief remedy has desirable 0.005 - 1.00 mol/l, it is 0.06 - 0.13 mol/l most preferably 0.01 to 0.25 mol/l still more preferably.

[0111] Although a color development chief remedy may be contained in any of pH seven or less partial liquid and pH eight or more partial liquid, it is desirable to contain in pH seven or less partial liquid in respect of shelf life and solubility. When a color development chief remedy cannot be dissolved under the influence of temperature and other solutes, it is desirable to use it in the range of the amount which can be dissolved.

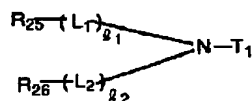
[0112] [Bleaching processing] It is desirable to contain at least one sort of the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and hydrate salts in bleaching processing liquid. You may mix and use two or more sorts of different 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and hydrate salts.

[0113] It is desirable to be used as the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid as a form of the iron complex of the free acid (compound shown by the following general formula [I]) of an amino polycarboxylic acid shown below, and it is still more desirable to use together the aforementioned 2nd iron complex and the free acid of an amino polycarboxylic acid. Especially a desirable thing is using together the aforementioned 2nd iron complex, and constituting it and the free acid of an amino polycarboxylic acid of the same kind. Moreover, the 2nd iron complex hydrate salt of an amino polycarboxylic acid can be used as potassium salt, sodium salt, an ammonium salt, etc., and the free acid of an amino polycarboxylic acid can be used as the acid of isolation, potassium salt, sodium salt, etc.

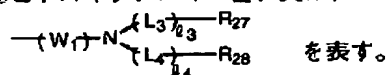
[0114]

[Formula 24]

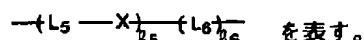
一般式 [I]



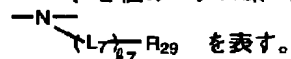
式中、T1は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、置換されていても無置換であってもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、ヒドロキサム酸基ヒドロキシアルキル基、又は、



W1は、置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アラルキレン基、又は、



Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、2個のヘテロ環 又は、



[0115] R25-R29 express a hydrogen atom, a hydroxy group, a carboxy group, a sulfonic group, a carbamoyl group, a phosphono machine, a HOSUHON machine, a sulfamoyl group, a sulfone acid machine, the acylamino machine, and a hydronalium KISAMU machine, and at least one of R25-R29 is a carboxy group.

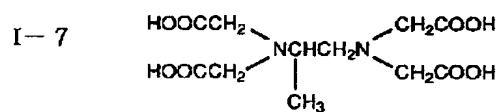
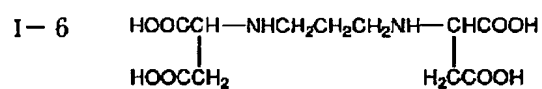
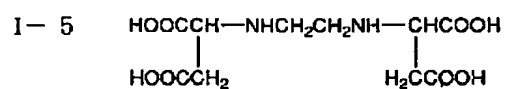
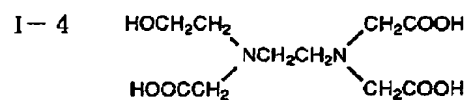
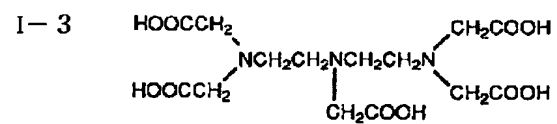
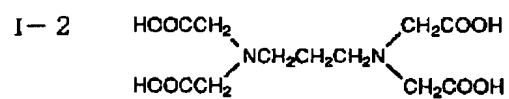
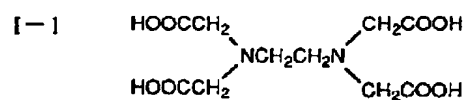
[0116] L1-L7 express the alkylene machine which could be replaced even if replaced, an arylene machine, an alkenylene group, a cyclo alkylene machine, or an aralkylene group. l1-l7 express the integer of 0-6. However, l5-l6 are not in 0 with a bird clapper simultaneously.

[0117] The concrete instantiation compound of an amino polycarboxylic acid (instantiation compound I) shown by the general formula [I] which constitutes the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and hydrate salt used for this invention is shown below.

[0118]

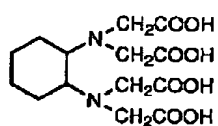
[Formula 25]



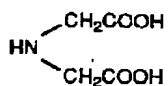


[0119]  
[Formula 26]

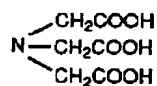
I- 8



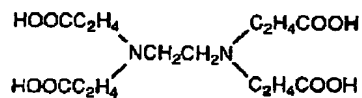
I- 9



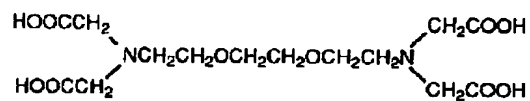
I-10



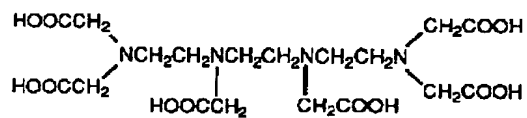
I-11



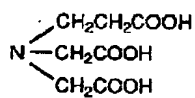
I-12



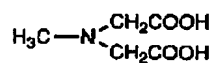
I-13



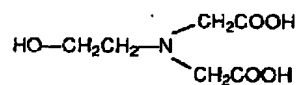
I-14



I-15



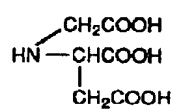
I-16



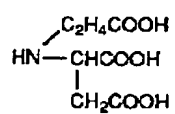
[0120]

[Formula 27]

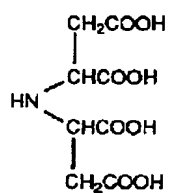
I-17



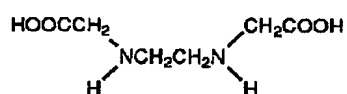
I-18



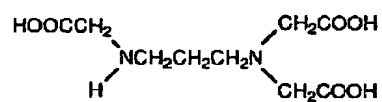
I-19



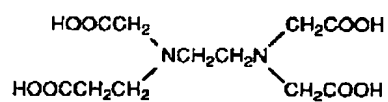
I-20



I-21



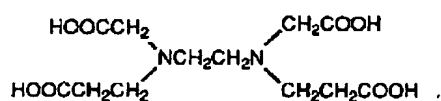
I-22



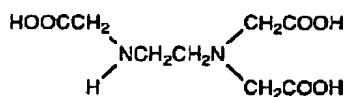
[0121]

[Formula 28]

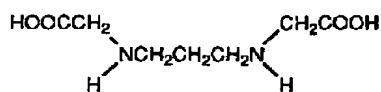
I-23



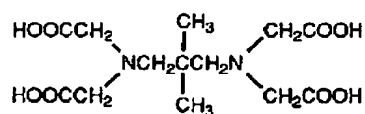
I-24



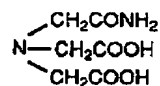
I-25



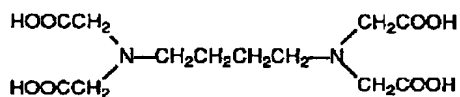
I-26



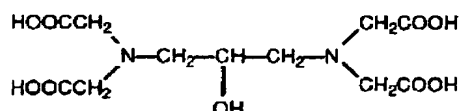
I-27



I-28



I-29



[0122] Book (I-12), - (I-14) (I-20), (I-22), (I-23), and (I-27) are mentioned. as a desirable compound, especially (I-1), (I-2), (I-3), (I-6), (I-12), (I-14), (I-15), and (I-17) are mentioned.

[0123] The concrete instantiation compound of the 2nd iron complex of an amino polycarboxylic acid and a hydrate salt (instantiation compound II(s)) used for this invention is shown below.

[0124]

[Formula 29]

アミノリカルボン酸 Fe(Ⅲ)錯体 例示化合物Ⅱ類			アミノリカルボン酸 Fe(Ⅲ)錯体の好ましい結晶水の量
記号	アミノリカルボン酸 (例示化合物Ⅰ類)	対カチオン	Fe 1モルに対する 結晶水のモル数
Ⅱ-1	Ⅰ-1	Na <sup>+</sup>	3
Ⅱ-2	〃	K <sup>+</sup>	2
Ⅱ-3	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2
Ⅱ-4	Ⅰ-2	Na <sup>+</sup>	3
Ⅱ-5	〃	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-6	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Ⅱ-7	Ⅰ-3	K <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	1
Ⅱ-8	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	1
Ⅱ-9	Ⅰ-5	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-10	〃	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Ⅱ-11	Ⅰ-14	—	2
Ⅱ-12	Ⅰ-28	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-13	Ⅰ-26	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-14	Ⅰ-10	—	1.5
Ⅱ-15	Ⅰ-8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2

[0125] Moreover, as for bleaching processing liquid, it is desirable to contain the organic-acid compound shown by the following general formula [A].

[0126] General formula [A]

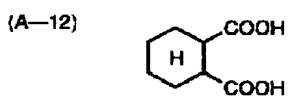
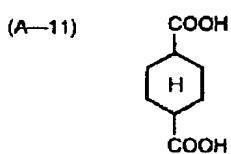
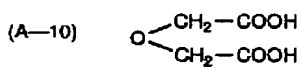
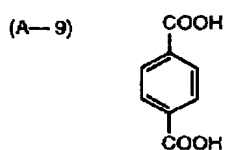
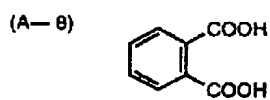
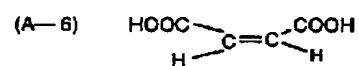
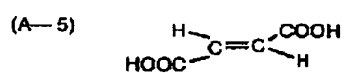
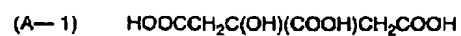
A expresses the organic machine of n \*\* among A(-COOM) n formula, n expresses the integer of 1-6, and M expresses ammonium, alkali metal (sodium, a potassium, lithium, etc.), or a hydrogen atom.

[0127] In a general formula [A], as an organic machine of n \*\* expressed with A An alkylene machine (for example, a methylene group, an ethylene, a trimethylene machine, a tetramethylen machine, etc.), Alkenylene groups (for example, ETENIREN machine etc.), alkynylene group (for example, ethynylene group etc.), A cyclo alkylene machine (for example, 1, 4-cyclohexane diyl machine, etc.), Arylene machines (for example, o-phenylene group, p-phenylene group, etc.), alkane Trier machines (for example, 1, 2, 3-propane Trier machine, etc.), and arenetriyl machines (for example, 1, 2, 4-benzene Trier machine, etc.) are mentioned.

[0128] The basis of n \*\* expressed with A described above contains what has substituents (for example, a hydroxy group, an alkyl group, a halogen atom, etc.) (for example, 1, 2-dihydroxyethylene, hydroxy ethylene, 2-hydroxy - 1, 2, 3-propane Trier, a methyl-p-phenylene, a 1-hydroxy-2-chloroethylene, a chloro methylene, chloroethenylene, etc.). The desirable example of the compound shown by the general formula [A] below is shown.

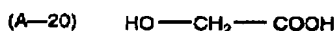
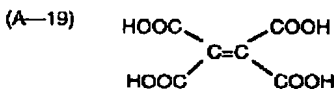
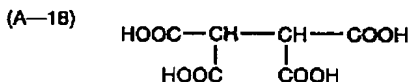
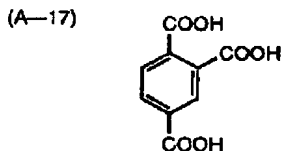
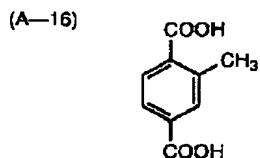
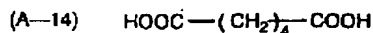
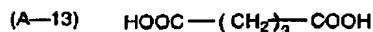
[0129]

[Formula 30]



[0130]

[Formula 31]



[0131] Especially a desirable thing in the above instantiation compound An instantiation compound (A-1), It is (A-3), (A-4), (A-5), (A-6), (A-13), (A-14), (A-15), and (A-20), and (A-1), (A-5), (A-6), (A-13), (A-14), and (A-20) are especially desirable. Moreover, as a salt of the aforementioned acid, although an ammonium salt, lithium salt, sodium salt, potassium salt, etc. are mentioned, sodium salt and potassium salt are desirable from a viewpoint of preservation stability. It can also use independently and these organic acid or its salt can also use two or more sorts together. It is a book, when it mixes at the time of a granulation and is one granulation object, although granulation may be mixed by using each as granulation in case the aforementioned 2nd iron complex salt of an amino polycarboxylic acid, an organic acid, and/or its salt are mixed. Furthermore, if pressurization compression of these granulation is carried out, the tablet excellent in intensity can be obtained.

[0132] Moreover, in bleaching processing liquid, you may contain a re-halogenating agent. Although a thing well-known as a re-halogenating agent can be used, compounds, such as an ammonium bromide, a potassium bromide, a sodium bromide, potassium chloride, a sodium chloride, an ammonium chloride, a potassium iodide, a sodium iodide, and an ammonium iodide, are mentioned, for example.

[0133]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. The embodiment of this invention is not limited to these.

[0134] Example 1 drawing 1 is the outline block diagram of the principal part of an auto-processor. Drawing 2 is the perspective diagram of the principal part of an auto-processor. Drawing 3 is a perspective diagram near the feed-hopper dryness prevention means of an auto-processor.

[0135] [Equipment] There are the heating drum 11 besides the conveyance roller which is not illustrated, the sticking-by-pressure belt 15, the heating belt 33, a conveyance roller after a bleaching fixing processing tub, etc. as a conveyance means to convey the silver-halide photosensitive material P by the predetermined bearer rate. And it has a sensitized material detection means 70 to detect existence of a sensitized material P in the predetermined position of the conveyance direction upstream of a conveyance means, rather than the point to which the processing liquid supply means 52 supplies processing liquid. And there is a heating means 10 to heat the silver-halide photosensitive material P in the conveyance path lower stream of a river of the sensitized material P of the sensitized material detection means 70. There is a heating drum 11 in the heating means 10. Moreover, the outlet side roller 12 is in the heating drum 11 bottom. The entrance-side roller 13 is in the left-hand side of the heating drum 11. The sticking-by-pressure belt driving roller 14 is in the entrance-side roller 13 bottom on the left-hand side of the outlet side roller 12. The heating drum 11 is made to stick by pressure and convey a sensitized material P by moving, while the outlet side roller 12, the entrance-side roller 13, and the sticking-by-pressure belt driving roller 14 are built over the sticking-by-pressure belt 15, it is brought into the 90-degree section of the peripheral surface of the heating drum 11 and is stuck to the heating drum 11 by pressure. A sensitized material P is heated by these.

[0136] The development means 50 is in the conveyance path lower stream of a river of the sensitized material P of the heating drum 11. The development means 50 has the first processing liquid container 51 and the second

processing liquid container 56 as a processing liquid container which holds the processing liquid (color development liquid) which processes a sensitized material P. The first processing liquid container 51 and the second processing liquid container 56 are sealed to the open air. The supply head later mentioned as a processing liquid supply means 52 is used. Thereby, the processing liquid supply means 52 supplies processing liquid (color development liquid) to the emulsion side of the sensitized material P heated by the heating means 10 through a gaseous phase. Moreover, there is a circulating pump 54 in the left of the second processing liquid container 56 in the upper part of the first processing liquid container 51, a filter 55 is in the septum of the first processing liquid container 51 and the second processing liquid container 56, and when a circulating pump 54 makes it operate, color development liquid is circulated in the direction shown in the arrow of drawing 4 from the first processing liquid container 51 in order of a circulating pump 54, the second processing liquid container 56, and a filter 55. Moreover, a rotator 57 rotates in the second processing liquid container 56, and stirs the processing liquid in the second processing liquid container 56. [0137] By this, it will be prepared between the processing liquid supply means 52 from the second processing liquid container 56, and will have a filtration means (filter 55) to filter the processing liquid from the second processing liquid container 56.

[0138] Drawing 4 is the outline block diagram of the principal part of an automatic processor which has two development means 50 in the automatic processor of drawing 1.

[0139] The case where it processes using the automatic processor shown by drawing 1 is made into an art 1, and let the case where the automatic processor shown by drawing 4 is used be an art 2.

[0140] A replenisher is supplied to the second processing liquid container 56 from the replenisher supply means 59 again.

[0141] The first shutter 62 and the second shutter 64 which are stopped in the middle of are formed in the processing liquid supply means 52 in supply of the processing liquid to a supply head. [ the cross direction of a sensitized material P ] The first shutter 62 is driven by the first shutter mechanical component 61 free [ insertion secession on the supply way of the processing liquid to a supply head ], and drives the second shutter 64 free [ insertion secession ] on the supply way of the processing liquid to a supply head by the second shutter mechanical component 63. Drawing 2 shows the state where the second shutter 64 was inserted in the supply way of the processing liquid to a supply head.

[0142] Under the processing liquid supply means 52, in order to prevent dryness of the processing liquid in the feed hopper of the supply head of the processing liquid supply means 52, when not supplying processing liquid to a sensitized material P, the feed-hopper dryness prevention means 80 which covers with the lid of the feed hopper of a supply head is. The feed-hopper dryness prevention means 80 has the movable lid 81, the bearing bar 82 supporting the movable lid 81, and the motor 83 to which a bearing bar 82 is moved up and down. A rack drives a bearing bar 82 up and down by the motor 83 on a motor 83 at a bearing bar 82 preparing a pinion. Although the processing liquid supply means 52 supplies processing liquid periodically also in the standby operating condition which does not process a sensitized material P so that the movable lid 81 may be a cross-section concave-like and it may mention later In this case, it prevents that surrounding equipment becomes dirty with this processing liquid by the movable lid's 81 moving downward a little, receiving the processing liquid supplied from the processing liquid supply means 52, letting the hole which was prepared into the bearing bar 82 and which is not illustrated pass, and discharging processing liquid to a waste liquid part.

[0143] A second heating means 30 to heat a sensitized material P is in the conveyance path downstream of the sensitized material P of the place to which processing liquid is supplied by the processing liquid supply means 52 through a gaseous phase. There are the heating roller 31, the drive roller 32, and a heating belt 33 in the second heating means 30. The heating roller 31 and the drive roller 32 are built over the heating belt 33. The heating roller 31 is in the conveyance path downstream of the sensitized material P of the point to which processing liquid is supplied by the processing liquid supply means 22 through a gaseous phase, and heats the heating belt 33. The drive roller 32 which is in the conveyance path downstream of a sensitized material P from the heating roller 31 makes the heating belt 33 drive. This heats a sensitized material P, where the heating belt 33 is heated. And the second heating means 30 will heat the silver-halide photosensitive material to which processing liquid was supplied by the emulsion side through the gaseous phase by the processing liquid supply means 52.

[0144] Then, bleaching fixing processing is carried out with the bleaching fixing processing cistern BF, and stabilizing treatment of the sensitized material P in which color development processing was carried out by the development means 50 is carried out by the stabilizing treatment tub ST.

[0145] Drawing 5 is the conceptual diagram of the processing tank part of the automatic processor for immersing development which can supply two kinds of processing liquid for the color developments. After sensitive material is exposed, it is conveyed with two or more pairs of delivery rollers, and is first processed by the development tub CD 1. It is conveyed one by one by the late-coming color development tub CD 2, the bleaching fixing processing tub BF, and the stabilizing treatment tub STB by the roller conveyance means, and is processed, respectively. After each aforementioned processing is performed, it dries by the sensitive-material dryer part, and sensitive material is discharged outside the plane. Let processing using this automatic processor be an art 3.

[0146] Drawing 6 is the outline block diagram of the color development processing section of the possible automatic processor of supplying processing liquid by making sensitive material flood with the processing liquid of the processing tub CD 2, after supplying color development processing liquid by the processing liquid supply means CD 1 through space. After color development processing, bleaching fixing processing and after stabilizing treatment is carried out, it dries and is discharged outside the plan. Let processing using this automatic processor be an art 4.



[0147] [Heating conditions] On the heating drum 11 of a 50-degree C skin temperature, the degree of emulsion surface temperature of a sensitized material P is heated at 50 degrees C.

[0148] [Supply head] A linear supply head is used. This linear supply head is perpendicular to the conveyance direction of a sensitized material P. The array of a feed hopper is a staggered arrangement of a biseriate, as shown in drawing 11. The interval of a feed hopper is 100 micrometers in the distance between edges with the maximum contiguity feed hopper. For the diameter of 100 micrometers (7.85x10 to 9 m area 2) of a feed hopper, the 5000 number of times of processing liquid supply for 1 second, and 1m of silver-halide photosensitive material, the processing liquid amount of supply per two is 50ml in art 1, and is 25ml in arts 2 and 4.

[0149] [Sensitive material] Konica QA-A, Inc. 6 paper exposed by the usual method is processed.

[0150] (Processing liquid prescription : per l.)

Color development liquid-1 sodium sulfite 0.2g screw (sulfoethyl) hydroxylamine disodium 12.0g diethylenetriamine pentaacetic acid 5 sodium 3.0g polyethylene-glycol #4000 10.0g potassium carbonate 40.0g(s)-toluenesulfonic acid sodium 10.0g4-amino -3-methyl-N-ethyl-N-(B-(methanesulfon amide) ethyl) aniline sulfate (CD-3) pH is adjusted to 10.0 using 10.0g potassium hydroxide or a sulfuric acid.

[0151]

Color development liquid -2 Partial liquid A (A liquid)

A sodium sulfite 0.4g diethylenetriamine pentaacetic acid 5 sodium 3.0g polyethylene-glycol #4000 10.0g(s)-toluenesulfonic acid sodium 20.0g4-amino -3-methyl-N-ethyl-N-(B-(methanesulfon amide) ethyl) aniline sulfate (CD-3) It adjusts to pH given in a table using 40.0g potassium hydroxide or a sulfuric acid.

[0152]

Partial liquid B (B liquid)

Diethylenetriamine pentaacetic acid 5 thorium 3.0g polyethylene-glycol #400 10.0g potassium carbonate It adjusts to pH given in a table using 80.0g potassium hydroxide or a sulfuric acid.

[0153] (Bleaching fixing and stabilizing treatment process) It processed using the processing agent for the said processes on the processing conditions of Konica Corp. creatine-phosphokinase-2-J1 process.

[0154] Consecutive processing was performed for the color paper for three weeks at a rate of 2.5m per day using drawing 1 and the automatic processor shown by 4, 5, and 6.

[0155] The art 1 using the automatic processor of drawing 1 processed in processing-time 10 seconds using color development liquid -1. The replenisher used color development liquid -1 as it was.

[0156] The art 2 using the automatic processor of drawing 4 processed in processing-time 10 seconds using color development liquid -2. a replenisher -- color development liquid -2 -- A and B were used as it was The supply interval was supplied in 0.3 seconds in order of A liquid of color development liquid -2, and B liquid. Consecutive processing was performed for the color paper for three weeks at a rate of 2.5m per day using drawing 1 and the automatic processor shown by 4, 5, and 6.

[0157] The art 2 using the automatic processor of drawing 4 was processed on the same conditions as an example 1. a replenisher -- color development liquid -2 -- A and B were used as it was

[0158] The processing conditions of color development down stream processing of the art 3 using the automatic processor of drawing 5 are as follows.

[0159]

[Table 1]

処理液 供給手段	使用液	処理 時間	処理 温度	供給量
CD-1	発色現像液-2A (pH1.5)	5秒	39.5℃	25ml/m <sup>2</sup>
CD-2	発色現像液-2A (pH13.0) 1ℓに KCl 3.7gを添加	5秒	39.5℃	25ml/m <sup>2</sup>

[0160] The processing time here means time after flooding sensitive material with processing liquid until it is processed with the following processing liquid.

[0161] The processing conditions of color development down stream processing of the art 4 using the automatic processor of drawing 6 are as follows.

[0162]

[Table 2]

処理液 供給手段	使用液	処理 時間	処理 温度	供給量
CD-1	発色現像液-2A (pH1.5)	—	—	25ml/m <sup>2</sup>
CD-2	発色現像液-2B (pH13.0)1ℓに KCl 3.7gを添加	5秒	39.5℃	25ml/m <sup>2</sup>

[0163] In addition, 5 seconds after supplying color development liquid-2A from the processing liquid supply means CD 1 through space, you made it immersed in the processing tub CD 2.

[0164] The replenisher for the color developments used with the case of an art 3 of immersing processing, CD1 and CD2, and CD2 of an art 4 is as follows. [ i.e., ]

[0165]

Partial liquid A (A liquid)

Sodium sulfite 0.6 g/l Diethylenetriamine pentaacetic acid 5 sodium 4.3 g/l Polyethylene-glycol \*\*4000 14.3 g/l P-tolu nesulfonic-acid sodium 28.6 g/l CD-3 64.0 g/l Partial liquid (B liquid)

Diethylenetriamin pentaacetic acid 5 sodium 4.3 g/l Polyethylen -glycol \*\*4000 14.3 g/l Potassium carbonate The sample exposed in the shape of a wedge was processed the time of a 115.0 g/l consecutive-processing start, and after consecutive processing, and the highest reflection density Dmax of Blue of the sample after processing (Y) was measured. In the example of this invention, a low case has Dmax (Y) more inadequate than 2.0 as concentration. It saved at the room temperature for two weeks, putting A liquid of color development liquid -1 and color development liquid -2 into a processing container or a processing tub, coloring of a processing container or the processing liquid in a processing tub and the situation of generating of tar were observed, and the following criteria estimated.

[0166] O : It is O as which there is little coloring of processing liquid and generating of tar is not regarded at all. : It is \*\* as which generating of tar is not regarded although coloring of processing liquid is seen. : x which is a satisfactory grade although generating of tar is checked slightly: Tar is carrying out remarkable generating.

[0167] Moreover, at the time of a consecutive-processing start, the sample to which exposure was applied uniformly was processed, the situation of generating of the nonuniformity of development was observed, and the following criteria estimated. The result was summarized in Table 1.

[0168] O : Development nonuniformity is O which is not seen at all. : Although development nonuniformity is checked by measurement of concentration, by viewing, it is satisfactory x. : Development nonuniformity is checked.

[0169]

[Table 3]

実験 No.	処理 方法	発色現像液2のpH		Dmax(Y)		保存後 の容器 の様子	現像ムラ の様子	備考
		A液	B液	開始時	終了後			
1-1	1	—	—	1.58	1.08	×	○	比較例
1-2	2	1.5	13.0	2.25	2.23	○	○	本発明
1-3	3	1.5	13.0	2.21	2.03	×	○	比較例
1-4	4	1.5	13.0	2.22	2.20	○	○	本発明
1-5	2	4	13	2.20	2.17	○	○	本発明
1-6	2	6	14	2.08	2.03	△	○	本発明
1-7	2	6	13	2.18	2.14	△	○	比較例
1-8	2	6	10	2.10	2.06	△	○	本発明
1-9	2	6	9	2.05	2.03	△	○	本発明
1-10	2	6	8	1.84	1.81	△	○	本発明
1-11	2	6	7	0.14	0.13	△	×	比較例
1-12	2	7	13	2.14	2.10	△	○	本発明
1-13	2	7.5	13	2.04	1.84	×	×	比較例

[0170] As compared with the case where the direction of the art equipped with two processing liquid supply meanses as shown in Table 3 is one, it turns out that the preservation state of processing liquid also has highly good development advance nature. By using the art equipped with at least one processing liquid supply means through space shows that the shelf life at the time of consecutive processing improves greatly as compared with the art using two tubs. Moreover, it turns out that good processability ability is obtained with the color development liquid of this invention with which pH consists of seven or less partial liquid and eight or more partial liquid, and generating of tar can be prevented.

[0171] Moreover, even when two kinds of partial liquid is used, it turns out that development nonuniformity is pressed down by the supply method of the color development processing liquid of this invention of adjusting pH of color development processing liquid.

[0172] Using the automatic processor shown by drawing 4 of example 2 example 1, the processing liquid amount of supply of two supply heads, the color development chief remedy of color development liquid -2, and the concentration of potassium carbonate were changed, as shown in Table 4, and the same processing as an example 1 was performed in d veloping-tim 10 seconds except having adjusted pH of A liquid of color development liquid -2, and B liquid to 1.5 and 13.0, resp ctively. The highest reflection density of Blue of th processed sampl was measur d. before [ moreover, ] going into a bleaching fixing proc ssing tub after supplying development liquid — a sample — taking out — the liquid of development liquid — whose situation was observ d The criteria of the evaluation are shown below.

[0173] O : liquid — O as which who is not regarded at all: \*\* as which climax of liquid is regarded slightly: although liquid is rising — liquid — x which who is not seen and a problem does not hav : liquid — the result by which who is

checked is shown in Table 4

[0174]

[Tabl 4]

実験 N .	主薬濃度 { g / ℓ }	炭酸カリの 濃度 ( g / ℓ )	処理液供給量(㎖/㎡)			Dmax (Y)	液だれの 様子	備考
			A液	B液	比率			
2-1	400	400	2.5	2.5	1	2.02	○	本発明
2-2	400	400	2.5	5	2	2.09	○	本発明
2-3	400	400	2.5	25	10	2.11	○	本発明
2-4	400	400	2.5	100	40	2.08	○	本発明
2-5	400	400	2.5	250	100	2.05	○	本発明
2-6	400	400	2.5	300	120	2.04	△	本発明
2-7	40	80	25	25	1	2.25	○	本発明
2-8	40	80	25	50	2	2.21	○	本発明
2-9	40	80	25	250	10	2.22	○	本発明
2-10	40	40	25	275	11	2.21	△	本発明

[0175] giving sufficient concentration, if the ratios of the partial liquid of the maximum [ amount of supply ] and the minimum partial liquid are 1-100 so that clearly from Table 4 — possible — moreover, liquid — it turns out that who does not occur

[0176] The same processing as an example 1 was performed in developing-time 10 seconds except having changed the concentration of the color development chief remedy of color development liquid -2, as shown in Table 5, and pH of A liquid of color development liquid -2 and B liquid having adjusted it to 1.5 and 13.0 using the automatic processor shown by drawing 2 of example 3 example 1, respectively. The highest reflection density of Blue of the processed sample was measured. It saved at the room temperature for two weeks, enclosing A liquid of color development liquid -2 with a processing container, coloring of the processing liquid in a processing liquid container and the situation of generating of tar were observed, and the following criteria estimated. The result was summarized in Table 5.

[0177] O : It is O as which there is almost no coloring of processing liquid, and generating of tar is not regarded at all. : It is \*\* as which generating of tar is not regarded although processing liquid is colored. : x which is a satisfactory grade although generating of tar is checked slightly: Tar is carrying out remarkable generating.

[0178]

[Table 5]

実験 No.	発色現像主薬濃度		Dmax(Y)	処理容器 の様子	備考
	g / ℓ	mol / ℓ			
3-1	2	0.0046	2.03	○	本発明
3-2	5	0.011	2.16	○	本発明
3-3	30	0.069	2.22	○	本発明
3-4	40	0.092	2.25	○	本発明
3-5	50	0.11	2.21	○	本発明
3-6	100	0.23	2.13	○	本発明
3-7	200	0.46	2.09	○	本発明
3-8	400	0.92	2.01	○	本発明
3-9	450	1.03	1.97	△	本発明

[0179] When the concentration of a color development chief remedy is 0.005 - 1.00 mol/L, respectively so that clearly from Table 5, it becomes possible to give sufficient concentration, and it is a book.

[0180] The concentration of the potassium carbonate of color development liquid -2 was changed as shown in Table 6 using the automatic processor shown by drawing 4 of example 4 example 1, pH of A liquid of color development liquid -2 and B liquid was adjusted to 1.5 and 13.0, respectively, and the same processing as an example 1 was performed in developing-time 10 seconds except having fixed the concentration of the color development chief remedy of A liquid of color development liquid -2 to 40 g/L. The highest reflection density of Blue of the processed sample was measured. The result was shown in Table 6.

[0181]

[Table 6]

実験 No.	炭酸カリウム濃度		Dmax(Y)	備考
	g / ℓ	mol / ℓ		
4—1	10	0.072	2.03	本発明
4—2	15	0.11	2.14	本発明
4—3	50	0.36	2.22	本発明
4—4	80	0.58	2.25	本発明
4—5	160	1.16	2.21	本発明
4—6	450	3.26	2.10	本発明
4—7	500	3.60	1.98	本発明

[0182] When the concentration of alkali chemicals is 0.1 – 3.5 mol/L, respectively so that clearly from Table 6, it becomes possible to give sufficient concentration, and it is a book.

[0183] Using the automatic processor shown by drawing 4 of example 5 example 1, the supply interval of two processing liquid was changed, as shown in Table 7, pH of A liquid of color development liquid -2 and B liquid was adjusted to 1.5 and 13.0, respectively, and except performed the same processing as an example 1 in developing-time 10 seconds. The highest reflection density of Blue of the processed sample was measured. The result was shown in Table 7.

[0184]

[Table 7]

実験No.	供給間隔(秒)	Dmax(Y)	備考
5—1	0.1	2.21	本発明
5—2	0.3	2.25	本発明
5—3	1	2.20	本発明
5—4	3	2.15	本発明
5—5	6.6	2.10	本発明
5—6	7	2.04	本発明

[0185] A development reaction is completed by less than 2/3 of time until the supply interval of two processing liquid moves from the result of Table 7 to less than 6.6 seconds, i.e., the following down stream processing, being supplied, and it is a book.

[0186] The sequence of supply of two processing liquid was changed using the automatic processor shown by drawing 4 of example 6 example 1, and the same processing as an example 1 was performed in developing-time 10 seconds except having adjusted pH of A liquid of color development liquid -2, and B liquid to 1.5 and 13.0, respectively. The case where the liquid supplied at the end is B liquid of color development liquid -2 is made into sequence 1, and let the case of A liquid be sequence 2. The highest reflection density of Blue of the processed sample was measured. The result was shown in Table 8.

[0187]

[Table 8]

実験No.	液供給順序	Dmax(Y)	備考
6—1	1	2.25	本発明
6—2	2	2.10	本発明

[0188] Eight or more partial liquid is a book by supplying pH of B liquid, i.e., color development processing liquid, at the end, as shown in Table 8.

[0189] Example 7 drawing 7 is the perspective diagram of the equipment converted so that the processing liquid which supplied the tablet type processing agent and dissolved the development means of the automatic processor shown by drawing 2 of an example 1 could be supplied.

[0190] The detailed explanation of the supply means of a solid-state processing agent and supplement water is as follows.

[0191] Supplement water is supplied by the second processing liquid container 56 from the supplement water supply means 59. Moreover, a solid-state processing agent supply means 40 to supply the solid-state processing agent for

silver-halide photosensitive material to the second processing liquid container 56 is formed in the processing oil-level 53 upper part of the second processing liquid container 56. The solid-state processing agent supply means 40 has the constant feeding section 41 which supplies a solid-state processing agent at a constant rate every from the solid-state processing agent container 49, and the flare part 44 which leads the solid-state processing agent supplied from the constant feeding section 41 to processing liquid. It is using Tablet J as a solid-state processing agent, and fixed quantity nature is raised and change of the processing agent component in a processing liquid container can be reduced. The interior of the solid-state processing agent container 49 is divided into the room of 16 of four-line four trains (two or more rooms) by the septum, and can hold a tablet now in each room by the point contact or the line contact substantially at a single tier. Thereby, it can prevent that solid-state processing agents fix.

[0192] In the case of this invention, capacity of a processing liquid container can be especially made small, and for that, since it is easy to fix solid-state processing agents in order the size of a tablet is also smaller than the conventional thing and to carry out, it is especially useful. Rotation Rota 42 which the constant feeding section 41 rotates to the interior is formed. And whenever the acceptance section 43 is formed corresponding to every two lines of the room of the solid-state processing agent container 49 and rotation Rota 42 rotates 180 degrees, two tablets J are received at a time by the acceptance section 43, and two tablets J are supplied at a time to a flare part 44 from the acceptance section 43. Under the present circumstances, since the place without rotation Rota 42 of the 43 acceptance section faces the flare part 44 except the time of solid-state processing agent supply, it has prevented that the moisture from processing liquid comes to the solid-state processing agent container 49 side in this rotation Rota 42. A flare part 44 has prevented that the moisture from processing liquid comes to rotation Rota 42 so much at the same time it prevents having a form of the character of Abbreviation S, and a solid-state processing agent falling with sufficient vigor on the processing oil level 53, and having eliminated liquid. In the case of this invention, capacity of a processing liquid container can be especially made small, and for that, since it is easy to fix a solid-state processing agent, rotation Rota 42, etc. in order the size of a tablet is also smaller than the conventional thing and to carry out, it is especially useful.

[0193] Next, the processing agent for silver-halide photosensitive material and down stream processing which are used by this example are explained.

[0194] It grinds until it becomes 10 micrometers of mean particle diameters in the van dam mill of marketing of CD-3, i. e., 400g of 4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-[beta-(methanesulfon amide) ethyl] aniline sulfates and sodium-sulfite 4.0g-p-toluenesulfonic acid, of tablet type processing agent -1 developing agent for the <processing agent for the color developments> color developments. Polyethylene-glycol 100g of weight average molecular weight 4000 is added, and this impalpable powder is uniformly mixed with a commercial mixer. Next, after corning by adding 15ml water at a room temperature for 7 minutes by the commercial agitation granulation in a plane, a granulation object is dried at 40 degrees C with a fluidized-bed-drying machine for 2 hours, and the moisture of a granulation object is removed nearly completely.

[0195] By the rotary tableting machine (Kikusui Factory clean press correction H18) of marketing of the obtained granulation object, the fill per the diameter of 20mm, the thickness of 7mm, and one lock was set to 4.55g, the tableting pressure force was set to 4t, continuation compression tableting was performed, and the tablet type processing agent -1 for the color developments was created.

[0196] It grinds until it becomes 10 micrometers of mean particle diameters in the van dam mill of marketing of tablet type processing agent-2 diethylenetriamine-pentaacetic-acid 5 sodium 30g for the color developments, and carbonic anhydride NATORIMU 800g. Polyethylene-glycol 100g of weight average molecular weight 4000 is added, and this impalpable powder is uniformly mixed with a commercial mixer. Next, after corning by adding 30ml water at a room temperature for 7 minutes by the commercial agitation granulation in a plane, a granulation object is dried at 40 degrees C with a fluidized-bed-drying machine for 2 hours, and the moisture of a granulation object is removed nearly completely.

[0197] The obtained granulation object is mixed for 10 minutes using a commercial cross rotary system mixer at a room temperature, and N-myristoyl-alanine sodium 5g is added to this, and it mixes further for 3 minutes. By the rotary tableting machine (Kikusui Factory clean press correction H18) of marketing of this mixture, the fill per the diameter of 20mm, the thickness of 7mm, and one lock was set to 3.68g, the tableting pressure force was set to 4t, continuation compression tableting was performed, and the tablet type processing agent -2 for the color developments was created.

[0198] the color development -- 11 of the \*\* tablet type processing agent -1 for the processing liquid-1 above-mentioned color developments were dissolved in 1l. of water, and the processing liquid -1 for the color developments was created

[0199] the color development -- 20 of the \*\* tablet type processing agent -2 for the processing liquid-2 above-mentioned color developments were dissolved in 1l. of water, and the processing liquid -2 for the color developments was created

[0200] a supplement of the processing liquid -1 for the color developments, and the processing liquid -2 for the color developments -- amount of water and the tablet amount of supply are shown below

[0201]

a supplement -- amount of water (ml/m<sup>2</sup>) The tablet amount of supply (J/m<sup>2</sup>)

Processing liquid -1 for the color developments 49.6 0.55 Processing liquid -2 for the color developments 49.3 The supplement method using a tablet as a supplement agent is made into the supplement method 2 using the automatic

processor shown by drawing 7 of the 1.00 above-mentioned, and let the case where solution is used as a supplement agent using the automatic processor shown by drawing 4 be the supplement method 1. Consecutive processing was performed for the color paper for three weeks at a rate of 2.5m per day using the automatic processor of drawing 1, drawing 4, and drawing 7. pH of A liquid of color development liquid -2 and B liquid was adjusted to 1.5 and 13.0, respectively, and the same processing as an example 1 was performed in developing-time 10 seconds except having fixed the concentration of the color development chief remedy of A liquid of color development liquid -2 to 40 g/L. The highest reflection density of Blue of the sample after processing was measured. Moreover, the grade of the blinding of the processing liquid supply head of a deed processing liquid supply means was investigated, and the following criteria estimated observation of the processing liquid container after consecutive processing. The result was shown in Table 9.

[0202] O : Generating of the tar of a container is O which is not seen at all and the blinding of a head does not have, either. : x which is the grade which does not have the blinding of a head, either and is satisfactory although generating of the tar of a container is slightly checked by the wall of a container. The tar of a container is carrying out remarkable generating, the blinding of a head happened, and trouble is caused to development.

[0203]

[Table 9]

実験No.	処理方法	補充方法	Dmax(Y)	容器とヘッドの目詰りの様子	備考
7-1	1	1	1.27	×	比較例
7-2	2	1	2.25	○	本発明
7-3	2	2	2.26	◎	本発明

[0204] Concentration with higher a tablet performing a supplement so that clearly from Table 9 is obtained, and generating of the tar in a processing liquid container and the blinding of a head are also pressed down, and it is a book.

[0205]

[Effect of the Invention] The supply method of the color development processing liquid of silver-halide photosensitive material and the development method by this invention press down development nonuniformity, can be processed quick and have the effect excellent in processing stability.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram of the principal part of an auto-processor.

[Drawing 2] It is the perspective diagram of the principal part of an auto-processor.

[Drawing 3] It is a perspective diagram near the feed-hopper dryness prevention means of an auto-processor.

[Drawing 4] It is the outline block diagram of the principal part of an automatic processor which has two development meanses.

[Drawing 5] It is the conceptual diagram of the processing tank part of the automatic processor for immersing development which can supply two kinds of processing liquid.

[Drawing 6] It is the outline block diagram of the color development processing section of an automatic processor.

[Drawing 7] It is the perspective diagram of the equipment which can supply the processing liquid which supplied the tablet type processing agent and dissolved.

[Description of Notations]

10 Heating Means

11 Heating Drum

30 Second Heating Means

33 Heating Belt

49 Solid-state Processing Agent Supply Means

50 Development Means

51 First Processing Liquid Container

52 Processing Liquid Supply Means

54 Circulating Pump

55 Filter

56 Second Processing Liquid Container

57 Rotator

70 Sensitized Material Detection Means

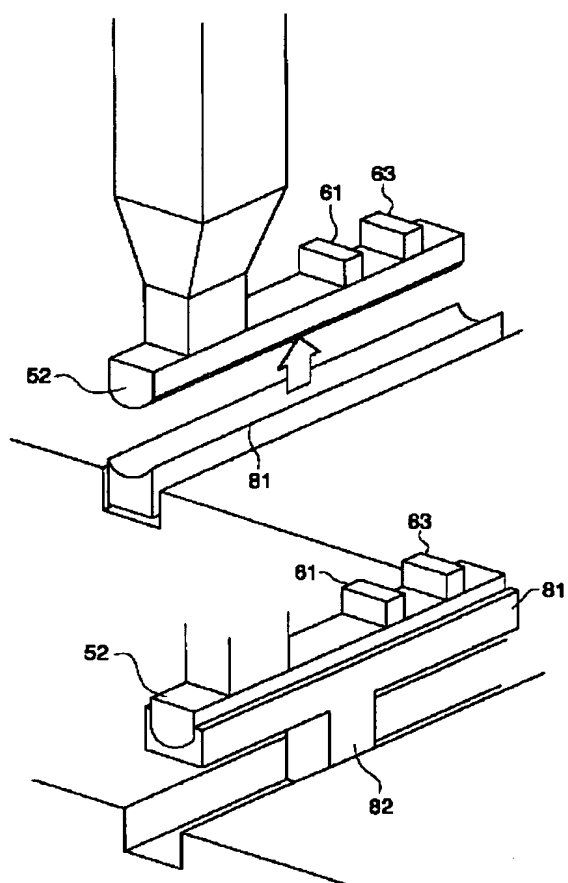
80 Feed-Hopper Dryness Prevention Means

---

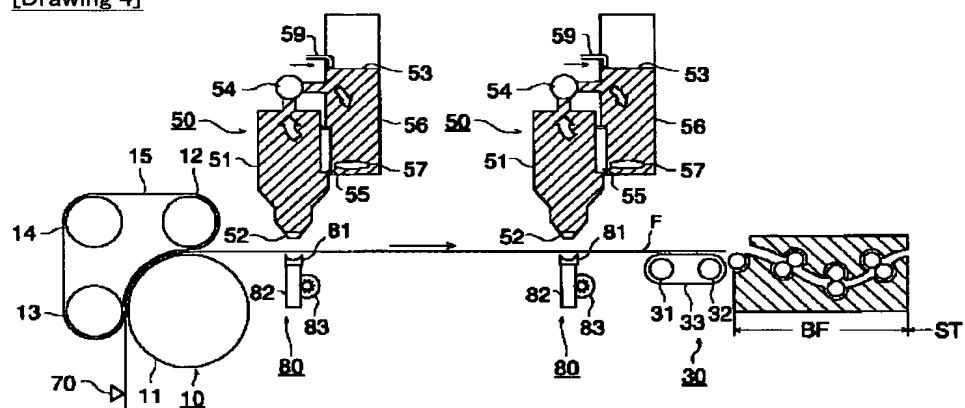
[Translation done.]



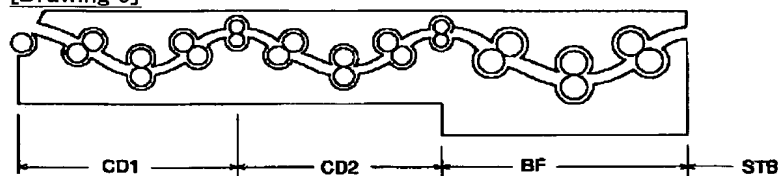




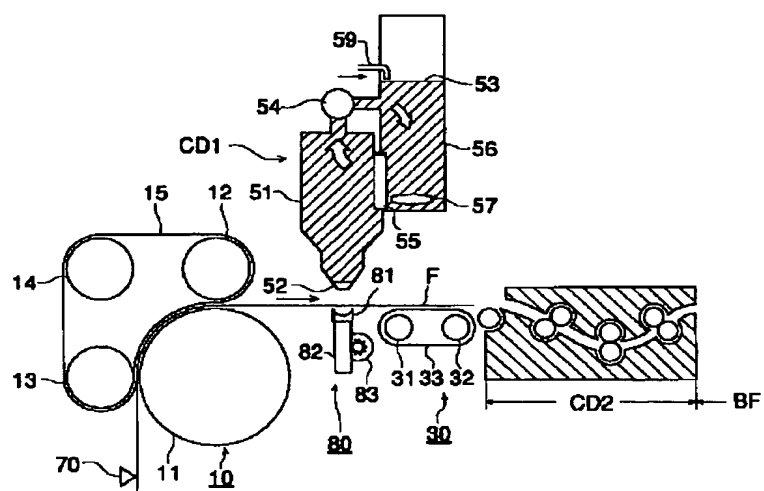
[Drawing 4]



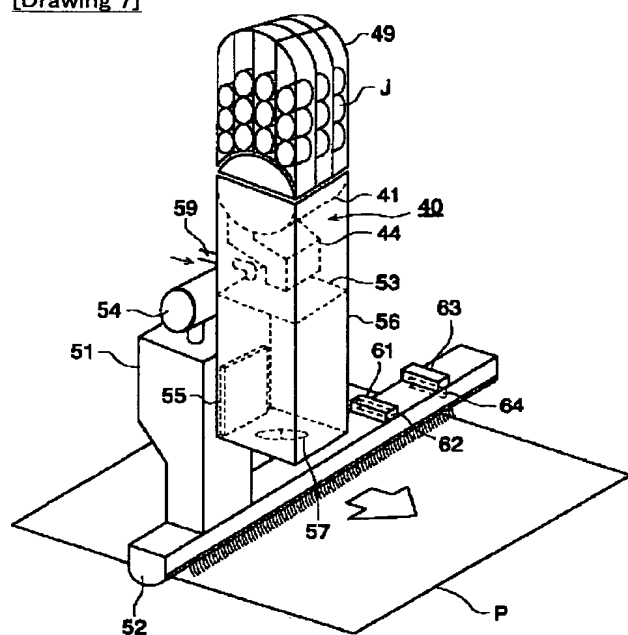
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90581

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/407		G 0 3 C	7/407
	5/26	5 2 0		5/26
	7/413			7/413

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平7-251167

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中花田 孝

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 上田 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小林 弘明

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

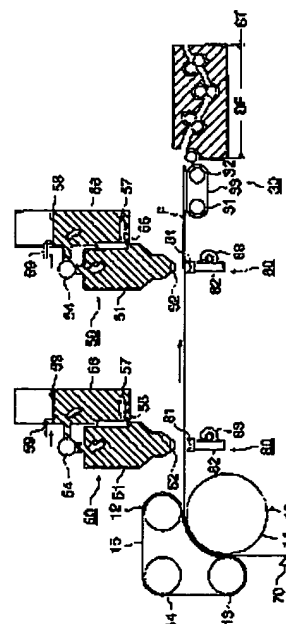
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法および現像処理方法

(57) 【要約】

【目的】 現像ムラを抑さえ、迅速処理可能であり、処理安定性に優れたハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法および現像処理方法の提供。

【構成】 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つの部分液からなり、前記のpHが7以下の部分液とpHが8以上の部分液の少なくともいずれかの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層へ特定量供給し、ついで残りの部分液を供給するハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。



(2)

特開平9-90581

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つの部分液からなり、前記のpHが7以下の部分液とpHが8以上の部分液の少なくともいずれかの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層へ特定量供給し、ついで残りの部分液を供給するハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項2】 ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpHが8以上の部分液の液容量が、一方の部分液に対して他方の部分液が0.01以上100倍以内であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項3】 前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項4】 前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を0.005mol/L～1.00mol/L含有することを特徴とする請求項3に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項5】 前記pH8以上の部分液にアルカリ剤を0.1mol/L～3.5mol/L含有することを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項6】 発色現像の工程でハロゲン化銀写真感光材料に最初の液が供給された時から次工程に移るまでの時間の該最初の液が供給されてから2/3の時間以内に発色現像の工程における全ての部分液が供給されることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項7】 前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも一方の部分液は、固体処理剤と實質的に水と混合して得られることを特徴とする請求項1、2または6に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【請求項8】 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つからなり、該少なくとも1つの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料へ供給することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【請求項9】 ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpHが8以上の部分液の液容量が、一方の部分液に対して他方の部分液が0.01以上100倍以内であることを特徴とする請求項8に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【請求項10】 前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を0.005mol/L～1.00mol/L含有す

2

ることを特徴とする請求項8または9に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【請求項11】 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つからなり、該少なくとも1つの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料へ供給し、前記pH7以下の部分液とpHが8以上の部分液の液容量が、一方の部分液に対して他方が100倍以内であり、前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を0.005mol/L～1.00mol/L含有し、前記pH8以上の部分液にアルカリ剤を0.1mol/L～3.5mol/L含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【請求項12】 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つからなり、両方の部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料へ供給することを特徴とする請求項8、9または11に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【請求項13】 発色現像の工程でハロゲン化銀写真感光材料に最初の部分液が供給された時から次工程に移るまでの時間の該最初の部分液が供給されてから2/3の時間以内に発色現像の工程における全ての部分液が供給されることを特徴とする請求項8、9、11または12に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【請求項14】 前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも一方の部分液は、固体処理剤と實質的に水と混合して得られることを特徴とする請求項8、9、11、12または13に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、単に感光材料、感材ともいう）の発色現像処理液の供給方法および現像処理方法に関し、さらに詳しくは、現像ムラを抑え、迅速処理可能であり、処理安定性に優れたハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法および現像処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の公害規制の観点からミニラボの低縮充化が進行しておりこれによって写真処理液の1日当たりの更新率が低下しつつある傾向にある。特に、迅速処理のため高濃度化されている発色現像液は空気酸化を受けやすく、沈殿の析出やタールの発生、さらに液の劣化により安定した処理性能を保てなくなるという問題を生じやすい。空気酸化を改良するために、発色現像液が密閉性のよい容器に封入し、噴霧する方式の処理方法が特開平6-324455号等に開示されている。この公報のみの技術だけでは十分な現像特性が得られず、実用には供しない。

【0003】また、噴霧方式の処理方法が米国特許51

(3)

特開平9-90581

3

21131号にも開示されているが、現像後の感材を酸化液で処理を行うものであり、本発明とは目的も実施形態も異なっている。

【0004】また、最近のカラーペーパーの処理の迅速化のニーズに答えるために、発色現像主薬とアルカリ剤を2つに分離することにより発色現像主薬の浸透性を向上させる処理方法が特公平2-203338号に開示されている。この公報は感材を処理液に完全に浸漬させるか、温ったローラーを用いるなど、本発明のように処理液を一定量供給する処理方法とは全く異なるものである。本発明においても発色現像液を2つに分割しているが、本発明では分割した発色現像液の一方を空間を介して供給し、発色現像主薬を高濃度化することにより発色現像主薬の浸透性を飛躍的に向上させている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記の特開平6-324455号記載の方法により、処理液が減少した場合での保存性は懸念されるものの、従来の処理槽を用いる方法に比較して、処理液の更新率が高くなり処理安定性が向上する方向にある。しかし、前記の方法は、レドックス増幅プロセスに関するものであるため、適用できる感材の種類がかなり限定されている。

【0006】通常のハロゲン化銀写真感光材料は処理液が供給される前の状態では硬膜されているので、処理液の浸透性が低く、それだけ処理進行性（特に現像処理進行性）も低下する。特に発色現像処理の場合には、銀現像が進行するにつれてハロゲン化物イオンがハロゲン化銀中から溶出してくるために、感材に供給する処理液量が少ない処理方法においてはハロゲン化物イオンが高濃度になりさらに現像反応の進行を抑制する。前記特開平6-324455号の場合では感材中の銀量が少ないためにハロゲン化物イオンの濃度は問題にはならなかったが、通常のハロゲン化銀写真感光材料では切実な問題になる。

【0007】前記特開平6-324455号には、処理液の反応を促進させる手段が記載されておらず、通常のハロゲン化銀写真感光材料に適用した場合には発色現像にかなり長い時間を必要とし、迅速性という点で大きな問題になり、現在の市場の要求を満たさないのである。

【0008】発色現像処理を迅速化するためには主薬の高濃度化が有効な手段になるが、一般に高濃度化により主薬の酸化反応が進行しやすく保存性が大きく低下する。前記特開平6-324455号に記載の発色現像液を密閉性のよい容器に封入する方法で液の保存性はやや改良されるが、まだ発色現像主薬の酸化反応が進みやすく沈殿の析出やタールの発生が起き、処理液供給装置の目詰まりが生じる傾向にある。

【0009】特公平2-203338号に発色現像処理液を2種類に分割し、低pHでの発色現像液を用いた処理方法が記載されている。しかしこの処理方法では感材

4

を処理液に浸漬させたりローラーを用いて発色現像液を供給しているために、処理機器の開口面積比率がかなり大きくなり、発色現像主薬の酸化が起き、タールの発生を引き起こす。このように特公平2-203338号記載の処理方法では連続処理時の保存性に大きな課題を残している。

【0010】本発明の目的は、現像ムラを抑え、迅速処理可能であり、処理安定性に優れたハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法および現像処理方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0012】1. 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つの部分液からなり、前記のpHが7以下の部分液とpHが8以上の部分液の少なくともいずれかの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層へ特定量供給し、ついで残りの部分液を供給するハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【0013】2. ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpHが8以上の部分液の液容量が、一方の部分液に対して他方の部分液が0.01以上100倍以内であることを特徴とする前記1に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【0014】3. 前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を含有することを特徴とする前記1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【0015】4. 前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を0.005mol/L～1.00mol/L含有することを特徴とする前記3に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【0016】5. 前記pH8以上の部分液にアルカリ剤を0.1mol/L～3.5mol/L含有することを特徴とする前記1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【0017】6. 発色現像の工程でハロゲン化銀写真感光材料に最初の液が供給された時から次工程に移る間での時間の該最初の液が供給されてから2/3の時間以内に発色現像の工程における全ての部分液が供給されることを特徴とする前記1または2に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

【0018】7. 前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも一方の部分液は、固体処理剤と實質的に水と混合して得られることを特徴とする前記1、2、または6に記載のハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法。

(4)

特開平9-90581

5

【0019】8. 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つからなり、該少なくとも1つの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料へ供給することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0020】9. ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpH8以上の部分液の液容量が、一方の部分液に対して他方の部分液が0.01以上100倍以内であることを特徴とする前記8に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0021】10. 前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を0.005mol/L～1.00mol/L含有することを特徴とする前記8または9記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0022】11. 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つからなり、該少なくとも1つの部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料へ供給し、前記pH7以下の部分液とpH8以上の部分液の液容量が、一方の部分液に対して他方が100倍以内であり、前記pH7以下の部分液に発色現像主薬を0.005mol/L～1.00mol/L含有し、前記pH8以上の部分液にアルカリ剤を0.1mol/L～3.5mol/L含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0023】12. 発色現像用の処理液がpH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも2つからなり、両方の部分液を空間を介してハロゲン化銀写真感光材料へ供給することを特徴とする前記8、9または11に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0024】13. 発色現像の工程でハロゲン化銀写真感光材料に最初の部分液が供給された時から次工程に移る間での時間の該最初の部分液が供給されてから2/3の時間以内に発色現像の工程における全ての部分液が供給されることを特徴とする前記8、9、11または12に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0025】14. 前記ハロゲン化銀写真感光材料に供給される前記pH7以下の部分液とpH8以上の部分液の少なくとも一方の部分液は、固体処理剤と実質的に水と混合して得られることを特徴とする前記8、9、11、12または13に記載のハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法。

【0026】以下、本発明を詳細に述べる。

【0027】〔ハロゲン化銀写真感光材料〕本発明で用いられる感材の例としては、塩化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料や、沃臭化銀または臭化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が挙げられる。

【0028】〔処理液供給手段〕本発明でいう空間を介するとは通常の自動現像機の様な感材を処理液に完全に浸漬させる処理方法ではなく処理液を飛翔させたり、カ

6

ーテンコート、スポンジを用いて処理液を均一に塗布することを意味する。

【0029】処理液供給手段としては、処理液を感材に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段や、カーテンコートのように、感材に空間を介して処理液を塗布する処理液塗布手段などが挙げられる。処理液を感材に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、インクジェットプリンタのインクジェットヘッド部と同様の構造のものや特開平6-324455号に記載の構造のものなどのように、処理液を感材に気相を介して処理後飛翔手段において圧力を発生させて能動的に飛翔させるものや、スプレーバーのように、処理液を感材に空間を介して処理後飛翔手段にかかる液圧力により飛翔させるものなどが挙げられる。インクジェットプリンタのインクジェットヘッド部と同様の構造のものによる処理液を感材に空間を介して飛翔させる処理液飛翔手段としては、振動により処理液を供給するものや、突沸により処理液を供給するものなどが挙げられ、処理液供給量を制御しうるし、感材の処理位置をも選択し得るので好ましい。

【0030】また、処理液供給手段としては、線状の供給ヘッドから処理液を感材に空間を介して供給するものでも、面状の供給ヘッドから処理液を感材に空間を介して供給するものでも、点状の供給ヘッドから処理液を感材に空間を介して供給するものでも、その他の方法でもよい。また、感材がシートの場合、感材の大きさに相当する面状の供給ヘッドを用いて、感材と供給ヘッドとの位置関係が固定されている状態で、供給ヘッドから処理液を感材に空間を介して供給してもよいが、供給ヘッドと感材との位置関係をずらしながら、供給ヘッドから処理液を感材に空間を介して供給する方が、供給ヘッドが小さくても感材に処理液を十分に供給でき好ましい。また、線状の供給ヘッドを用いる場合は、供給ヘッドが移動してもよいが、迅速に処理液を感材に供給するために、線状の供給ヘッドに対して、線状の供給ヘッドと平行方向以外に感材を移動させることが好ましい。特に、処理時間を一定にするために、感材を線状の供給ヘッドと垂直方向に移動させることが好ましい。

【0031】本発明でいう供給量とは、処理液供給手段が空間を介する場合には直接乳剤面に供給される処理液量のことであり、感光材料を浸漬させて処理液を供給する場合には、補充剤の補充量のことを指す。発色現像用処理液は感光材料の乳剤面に直接供給されることが望ましい。

【0032】〔加熱手段〕加熱手段により加熱された感材の温度は、40℃以下の加熱程度でもよいが、40℃以上が好ましく、さらに45℃以上、特に50℃以上が好ましい。また、感材の耐熱性や処理の制御容易性から、150℃以下が好ましく、さらに処理液の沸騰を防止するために、100℃以下、特に90℃以下が好ましい。

7

【0033】感材を加熱する加熱手段としては、熱ドラムや熱ベルトなどの感材と接触して伝導により加熱する伝導加熱手段や、ドライヤーなどの対流により加熱する対流加熱手段や、赤外線や高周波の電磁波などの放射により加熱する放射加熱手段などが挙げられる。

【0034】また、加熱手段が加熱する先にハロゲン化銀写真感光材料が存在するときに、前記加熱手段が加熱するように制御する加熱制御手段を有することが、不要な加熱を防止で好ましい。これは、ハロゲン化銀写真感光材料を所定の搬送速度で搬送する搬送手段と、加熱手段が加熱する先よりも前記搬送手段の搬送方向上流側の所定位置の前記ハロゲン化銀写真感光材料の存在を検出する感材検出手段とを有し、前記感材検出手段の検出に基づき、前記加熱制御手段が制御することにより達成できる。この場合の制御は、前記感材検出手段が前記所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の非存在から存在を検出してから所定時間経過後から前記感材検出手段が前記所定位置のハロゲン化銀写真感光材料の存在から非存在を検出してから所定時間経過後まで、前記加熱手段が所定の加熱をするように制御することが好ましい。

【0035】ハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を設けたもので、支持体の片面に設けたものであっても、両面に設けたものであってもよい。ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面とは、ハロゲン化銀乳剤層を設けた側の面であり、両面に設けたものの場合、表面であっても裏面であってもよい。

【0036】〔固体処理剤供給手段〕処理液容器に固体処理剤を供給する固体処理剤供給手段としては、例えば、固体処理剤が錠剤である場合、実開昭63-137783号、同63-97522号、実開平1-85732号等公知の方法があるが、錠剤を処理液容器に供給するものであれば、いかなる手段でもよい。また、固体処理剤が顆粒又は粉末である場合には実開昭62-81964号、同63-84151号や特開平1-292375号に記載の重力落下方式の手段や実開昭63-105159号や同63-195345号に記載のスクリー又はネジによる方式による手段があるが、これらに限定されるものではない。

【0037】固体処理剤の1回に供給される量としては、固体処理剤供給手段の耐久度や一回の投入量の精度といった点から、1g以上であることが好ましく、一方溶解時間の点から50g以下が好ましい。

【0038】〔補充水〕補充水とは、処理液容器に供給される固体処理剤を溶解する作用を有する液のことであり、通常は水であるが再生された水を用いてもよいが、本発明で言う固体処理剤と実質的に水と混合して得られるハロゲン化銀写真感光材料の発色現像液における実質的な水とは上記の補充水のことをいう。

【0039】〔固体処理剤〕固体処理剤とは、感材を処理する処理液の処理剤成分を含む固体の処理剤である。

(5)

特開平9-90581

8

固体処理剤には、粉末、錠剤、丸薬、顆粒などが挙げられる。また、必要に応じ表面に水溶性ポリマーなどの水溶性被覆を施したものでよい。本発明でいう粉末とは、微粒結晶の集合体のことをいう。本発明でいう顆粒とは、粉末を造粒したもので、粒径50～5000μmの粒状物であることが好ましい。本発明でいう錠剤とは、粉末又は顆粒を一定の形状に圧縮成型したもののことを言う。

10

【0040】本発明でいう丸薬とは造粒または打錠により丸みをおびた形（じょうがいも形や球形を含む）に成形したものをいう。上記固体処理剤の中でも、顆粒状、錠剤状または丸薬状のいずれかである方が、取扱上粉塵の発生が少なく、投入精度が良いので好ましい。さらに、その中でも錠剤状である方が、補充精度が高くしかも取扱性が簡単であり、急激に溶解して濃度が急変することがなく、本発明の効果を良好に奏することから好ましく用いられる。

20

【0041】写真処理剤を固体化するには、濃液または微粉ないし粒状の写真処理剤と水溶性結合剤を混練し成型化する。仮成型した写真処理剤の表面に水溶性結合剤を噴霧したりすることで被覆層を形成する等、任意の手段が採用できる（特開平4-29136号、同4-85533号～同4-85536号、同4-172341号の各公報参照）。

【0042】好ましい錠剤の製造法としては粉末状の固体処理剤を造粒した後打錠工程を行い形成する方法である。単に固体処理剤成分を混合し打錠工程により形成された固体処理剤より溶解性や保存性が改良され結果として写真性能も安定になるという利点がある。錠剤、顆粒または丸薬形成のための造粒方法は転動造粒、押し出し造粒、圧縮造粒、解砕造粒、攪拌造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒等公知の方法を用いることが出来る。また、造粒に際し水溶性の結合剤を0.01～20重量%添加することが好ましい。水溶性結合剤としては、セルロース類、デキストリン類、糖アルコール類、ポリエチレングリコール類、シクロデキストリン類などが好ましい。

【0043】以下に好ましい化合物の例を挙げるが、これに限定されない。

【0044】I. 水溶性ポリマー

40

ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテート、アミノアルキルメタクリレート共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸系ベタイン型ポリマーなど

II. 糖類

グリコース、ガラクトースなどの単糖類、マルトース、サクロース、ラクトースなどの二糖類、マンニトール、ソルビトール、エリスリトールなどの糖アルコール、ブラン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロ

(5)

特開平9-90581

9

キシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酢酸フタル酸セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、カルボキシメチルエチルセルロース、デキストリン類、でんぷん分解物など

これらの中でも特に好ましい化合物としては、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリコールのブロックポリマー（ブルニック型ポリマー）、ポリエチレングリコール（重量平均分子量2,000～20,000）、レーム・ファーマ社製オイドラギットに代表されるメタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体およびメタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、エリスリトール、マルトース、マンニトール、松谷化学社製バインフローまたはバインデックスに代表されるデキストリンおよびでんぷん分解物、三菱油化社製ユカフォーマーに代表されるメタクリル酸系ベタイン型ポリマーが挙げられる。

【0045】これらの素材は、固体処理剤の重量に対し0.5%以上20%以下であることが好ましく、特に0.5%以上20%以下が好ましい。

【0046】次に得られた造粒物を加圧圧縮して錠剤を形成する際には公知の圧縮機、例えば油圧プレス機、半発式打錠機、ロータリー式打錠機、ブリケットングマシンを用いることが出来る。さらに好ましくは造粒時、各成分毎例えばアルカリ剤、保固剤等を分別造粒することが好ましい。

【0047】錠剤処理剤の製造方法は、例えば、特開昭51-61837号、同54-155038号、同52-88025号、英国特許1,213,808号等に記載される一般的な方法で製造できる。

【0048】【発色現像処理工程】本発明でいう発色現像処理工程とは感光材料が最初の発色現像用処理液を供給されてから、次ぎの工程の処理液（例えば、漂白定着液、漂白液、停止液）を供給又は次の工程の処理液に浸漬されるまでのことである。

【0049】【発色現像処理】発色現像処理工程の時間は、感光材が、発色現像液を最初に供給されてから次の工程の処理液を供給または次の工程の処理液に浸漬されるまでの時間である。この発色現像処理工程の時間は、5秒以上、特に8秒以上が、発色現像処理を十分に安定的に行う上で好ましく、また、180秒以下が好ましく、更に60秒以下が好ましく、特に30秒以下が、感光材に供給された発色現像液が劣化したり、乾燥したりして析出物の発生が起る等、感光材に悪影響を及ぼしたりすることを防止でき好ましい。

【0050】本発明の発色現像処理液にはpHが7以下の部分液と8以上部分液が含まれるが、4以下の部分液と10以上部分液であることが好ましい。

【0051】本発明の発色現像処理液とは、感光材料の

10

現像反応に寄与しうる能力を持つ化合物、例えば発色現像主薬、アルカリ剤などを含有するもの全ての処理液を指す。さらに、界面活性剤、発色現像主薬の可溶化剤、保固剤などが含まれる水溶液、水なども含まれる。

【0052】供給される発色現像液の液容量の比率としては一方の部分液が他方の部分液に対して0.01倍以上100倍以下であることが好ましいが、0.1倍以上10倍以下がより好ましく、0.5倍以上2倍以下が最も好ましい。

【0053】ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面にそれぞれの供給手段から供給される発色現像用の処理液量は感光材1m<sup>2</sup>当たり5～150mlが望ましいが、10～100mlであることがより好ましく、さらに10～50mlであることが最も好ましい。

【0054】ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤面に供給される発色現像用の処理液の合計量は感光材1m<sup>2</sup>当たり10～300mlが望ましいが、10～100mlであることがより好ましく、さらに20～60mlであることが最も好ましい。

【0055】発色現像用の処理液が感光材上に全て供給される時間は、発色現像工程の最初の2/3以内であることが望ましいが、1/3以内であることがより好ましく、特に1/10であることが最も好ましい。

【0056】ハロゲン化銀写真感光材料への発色現像処理液の供給は感光材への露光量に比例させることが好ましいが、比例させなくてもよい。

【0057】発色現像用処理液の供給の順序の好ましい例として以下のものが挙げられる。

【0058】(1) 発色現像主薬含有酸性液→アルカリ剤含有アルカリ性液

(2) 発色現像主薬含有酸性液→アルカリ剤および発色現像主薬含有アルカリ性液

(3) 水→発色現像主薬含有酸性液→アルカリ剤含有アルカリ性液

(4) 水→発色現像主薬含有酸性液→アルカリ剤および発色現像主薬含有アルカリ性液

(5) アルカリ剤含有アルカリ性液→発色現像主薬含有酸性液

(6) アルカリ剤および発色現像主薬含有アルカリ性液→発色現像主薬含有酸性液

(7) 水→アルカリ剤含有アルカリ性液→発色現像主薬含有酸性液

(8) 水→アルカリ剤および発色現像主薬含有アルカリ性液→発色現像主薬含有酸性液

ここで酸性液とはpHが7以下の部分液を意味し、アルカリ性液とはpHが8以上の部分液を意味する。この中で好ましい例として(1)、(2)、(3)、(4)が挙げられ、さらに(1)、(3)が最も好ましい。

【0059】発色現像主薬は、水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物であることが好ましい。前記



(7)

特開平9-90581

11

12

水溶性基は、p-フェニレンジアミン系化合物のアミノ基またはベンゼン核上に少なくとも1つ有するものが挙げられ、具体的水溶性基としては $-(CH_2)_m-CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_m-NHSO_2-(CH_2)_n-CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-CH_2OH$ 、 $-(CH_2)_m-CH_2O-C_nH_{2n+1}$ 、 $(m$ 及び $n$ はそれぞれ0以上の整数を表す。) $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基等が好ましいも \*

【例示発色現像主薬】

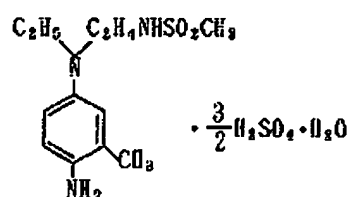
\* のとして挙げられる。

【0060】好ましく用いられる発色現像主薬の具体的例示化合物としては、下記(C-1)～(C-18)が挙げられる。

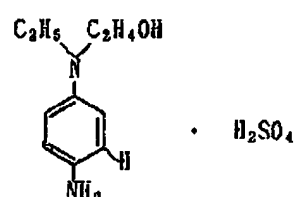
【0061】

【化1】

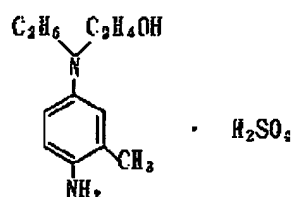
(C-1)



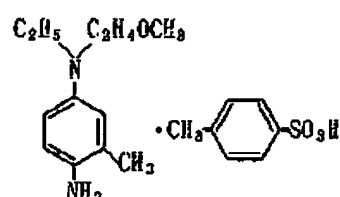
(C-2)



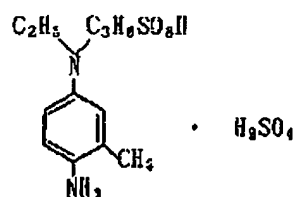
(C-3)



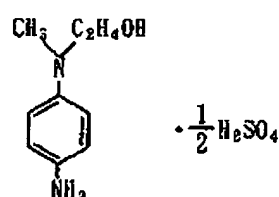
(C-4)



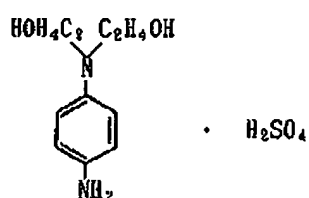
(C-5)



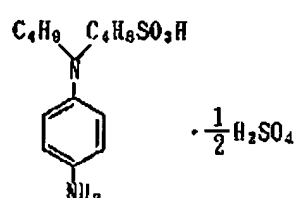
(C-6)



(C-7)



(C-8)



【0062】

【化2】

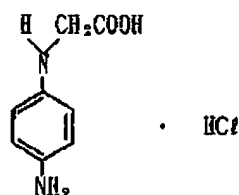
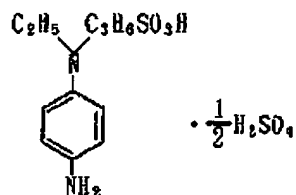
(8)

特開平9-90581

14

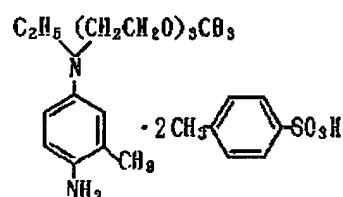
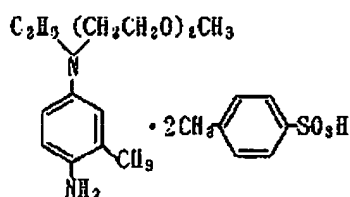
(C-9) 13

(C-10)



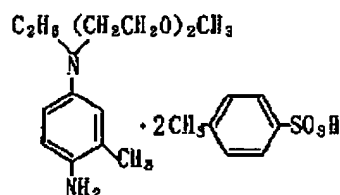
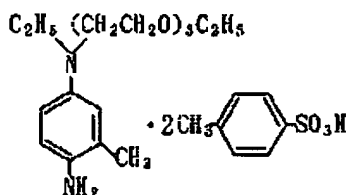
(C-11)

(C-12)



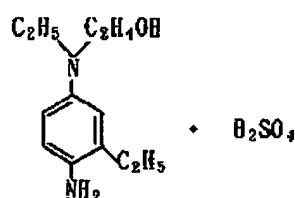
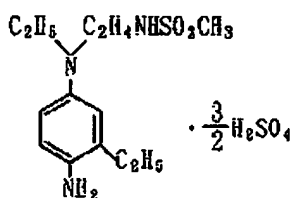
(C-13)

(C-14)



(C-15)

(C-16)

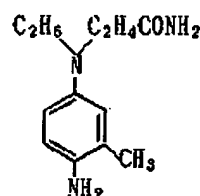
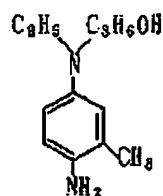


【0063】

\* \* 【化3】

(C-17)

(C-18)



【0064】前記記載の化合物のうち好ましく用いられるものは(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)、(C-15)、(C-17)および(C-18)

で示される化合物である。

【0065】また、好ましく用いられる発色現像主薬は、下記一般式〔P〕で表される水溶性基を有するパラ

(9)

特開平9-90581

15

フェニレンジアミン系発色現像主薬である。

【0066】

【化4】

一般式【P】

【0067】（一般式【P】において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素\*10

【0068】

【化5】

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
C-19	-H	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>
C-20	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-21	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>
C-22	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-23	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-24	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-25	-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH(-CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-26	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-27	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
C-28	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C-29	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> Cl
C-30	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -NHCO-CH <sub>3</sub>
C-31	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
C-32	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C-33	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-34	-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
C-35	-O-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(-CH <sub>3</sub> )-	-CH <sub>3</sub>

【0069】上記例示化合物のうち好ましくは、(C-20)、(C-27)、(C-29)、(C-30)、(C-33)であり、上記全ての例示化合物の中で最も好ましくは(C-1)である。また、一般式【P】の化合物の具体的合成方法は、特開平4-37198号に記載の方法に従って合成できる。上記発色現像主薬は通

\*原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表す。R<sub>1</sub>はアルキル基を表し、R<sub>2</sub>はアルキレン基を表す。R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキル基またはアリール基を表す。）

これらの具体的例示化合物としては、上記化合物以外に下記の化合物(C-19)～(C-35)が挙げられる。これらの化合物を一般式【P】のR<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>の具体的な基を示すことで示す。

常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いられる。

【0070】また、前記発色現像主薬は単独であるいは二種以上併用して、また所望により白黒現像主薬例えばフェニドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドンやメトール等と併用して用

(10)

17

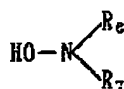
いてもよい。

【0071】発色現像剤中に下記一般式【H】または【B】で示される化合物を含有することが、写真性能的に安定で赤外光部に生じるカブリも少ないという利点もあり、しかも固体処理剤の場合、他の化合物に比べ固体処理剤の保存性が良くなる。

【0072】

【化6】

一般式【H】

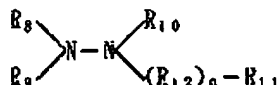


【0073】一般式【H】において、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ は同時に水素原子ではないそれぞれアルキル基、アリール基、 $\text{R}'-\text{CO}-$ 基または水素原子を表すが、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ で表されるアルキル基は、同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～3のアルキル基が好ましい。更にこれらアルキル基はカルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、又は水酸基を有してもよい。 $\text{R}'$ はアルコキシ基、アルキル基又はアリール基を表す。 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 及び $\text{R}'$ のアルキル基及びアリール基は置換基を有するものも含み、また、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ は結合して環を構成してもよく、例えばビペリジン、ピリジン、トリアジンやモルホリンの知き複素環を構成してもよい。

【0074】

【化7】

一般式【B】



【0075】一般式【B】において、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ は水素原子、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 $\text{R}_{11}$ はヒドロキシ基、ヒドロキシアミノ基、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基、アミノ基を表す。ヘテロ環基としては、5～6員環であり、C、H、O、N、S及びハロゲン原子から構成され飽和でも不飽和でもよい。 $\text{R}_{12}$ は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{C}(=\text{NH})-$ から選ばれる2価の基を表し、 $n$ は0又は1である。特に $n=0$ の時 $\text{R}_{11}$ はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基から選ばれる基を表し、 $\text{R}_{10}$ と $\text{R}_{11}$ は共同してヘテロ環基を形成してもよい。

【0076】一般式【H】の化合物のうち、下記一般式【D】で示される化合物が特に好ましい。

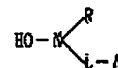
【0077】

【化8】

特開平9-90581

18

一般式【D】



【0078】（一般式【D】において、 $\text{L}$ はアルキレン基を表し、 $\text{A}$ はカルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、アミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基またはスルファモイル基を表し、 $\text{R}$ は水素原子またはアルキル基を表す。 $\text{L}$ 、 $\text{A}$ 、 $\text{R}$ はいずれも、直鎖も分岐鎖も含み、無置換でも置換されていてもよい。 $\text{L}$ と $\text{R}$ が連結して環を形成してもよい。）

一般式【D】で示される化合物について更に詳細に説明する。式中、 $\text{L}$ は炭素数1～10の直鎖または分岐鎖の置換してもよいアルキレン基を表し、炭素数1～5が好ましい。具体的には、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン等の基が好ましい例として挙げられる。置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、アルキル置換してもよいアンモニオ基を表し、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基が好ましい例として挙げられる。 $\text{A}$ はカルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、または、アルキル置換してもよいアミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基またはスルファモイル基を表し、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、アルキル置換してもよいカルバモイル基が好ましい例として挙げられる。 $-\text{L}-\text{A}$ の例として、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい例として挙げることができ、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基が特に好ましい例として挙げることができる。 $\text{R}$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖の置換してもよいアルキル基を表し、炭素数1～5が好ましい。置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ホスフィン酸基、ヒドロキシ基、または、アルキル置換してもよいアミノ基、アンモニオ基、カルバモイル基またはスルファモイル基を表す。置換基は二つ以上あってもよい。 $\text{R}$ として水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい例として挙げることができ、水素原子、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基、ホスホノメチル基、ホスホノエチル基が特に好ましい例として挙げることができる。 $\text{L}$ と $\text{R}$ が連結して環を形成してもよい。

(11)

特開平9-90581

19

29

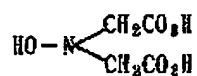
【0079】次に一般式(D)で表される化合物のうち、その代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

\*【0080】

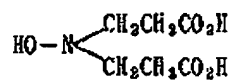
【化9】

\*

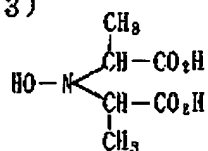
D-(1)



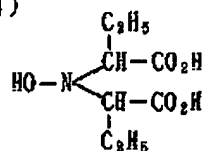
D-(2)



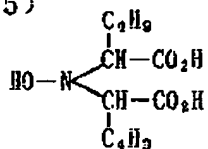
D-(3)



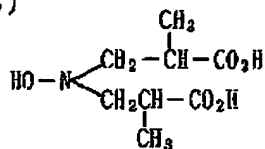
D-(4)



D-(5)



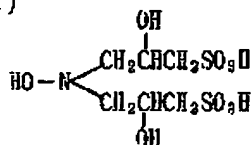
D-(6)



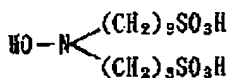
D-(7)



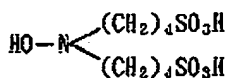
D-(8)



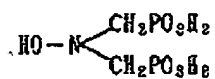
D-(9)



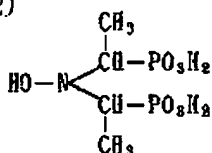
D-(10)



D-(11)



D-(12)



【0081】

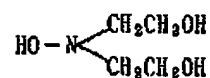
【化10】

(12)

特開平9-90581

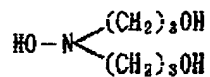
21  
D-(13)

D-(14)

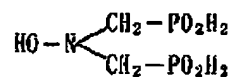


22

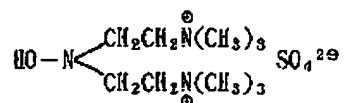
D-(15)



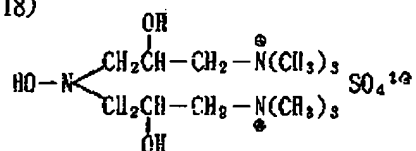
D-(16)



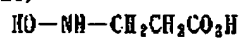
D-(17)



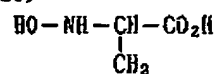
D-(18)

D-(19)  $\text{HO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 

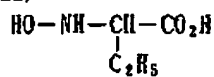
D-(20)



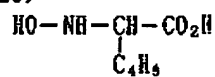
D-(21)



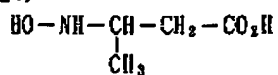
D-(22)



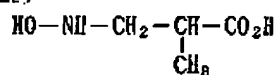
D-(23)



D-(24)



D-(25)

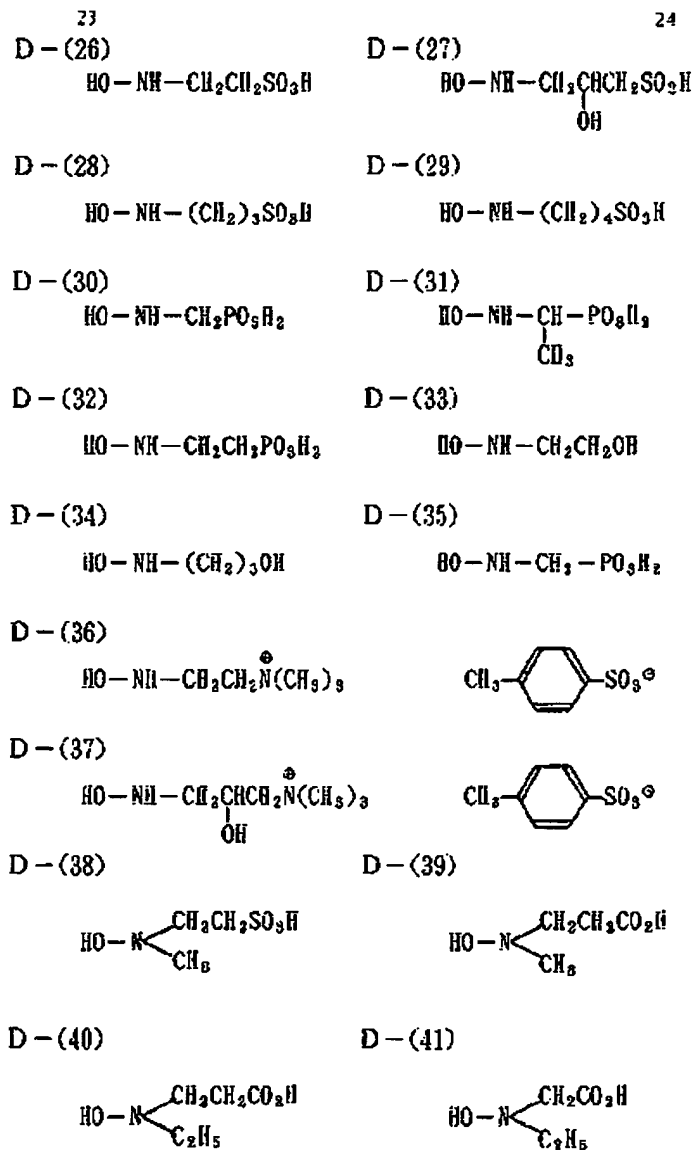


[0082]

[化11]

(13)

特開平9-90581

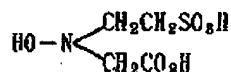


[0083]

[化12]

(14)

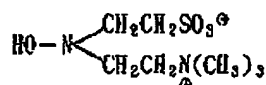
特開平9-90581

25  
D-(42)

D-(43)



D-(44)



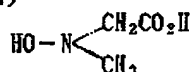
D-(45)



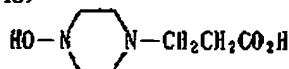
D-(46)



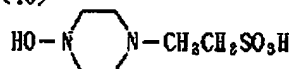
D-(47)



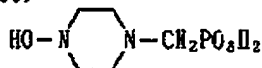
D-(48)



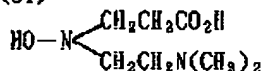
D-(49)



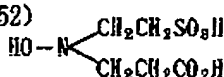
D-(50)



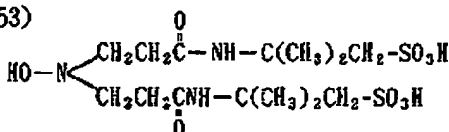
D-(51)



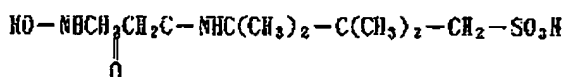
D-(52)



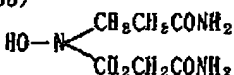
D-(53)



D-(54)



D-(55)



【0084】これら一般式【H】又は一般式【B】で示される化合物は、通常遊離のアミン、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の形で用いられる。

【0085】本発明の発色現像処理液には、保固剤として亜硫酸塩を用いることができる。該亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等が挙げられる。亜硫酸塩は、発色現像主薬と同じ処理液に含まれることが好ましいがそうでなくてもよい。亜硫酸塩の濃度は $1 \times 10^{-4}$  ~  $5 \times 10^{-4}$  mol/l が好ましい。

【0086】本発明の発色現像処理液には、緩衝剤を用

いることができ、緩衝剤としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）が好ましい。

【0087】本発明の発色現像処理液にはアルカリ剤が用いられるが、アルカリ剤としては、前記の緩衝剤の他



(15)

特開平9-90581

27

に水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

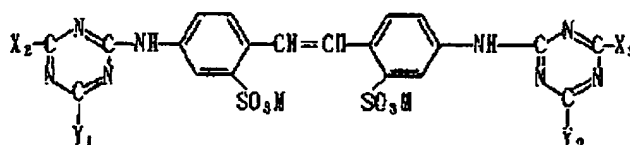
【0088】また、アルカリ剤の濃度としては、0.1～3.5mol/lが好ましく、更に好ましくは0.3～1.2mol/lである。温度、他の溶質の影響でアルカリ剤が溶解できない場合は溶解可能な量の範囲で使用する事が好ましい。

【0089】本発明の発色現像処理液には、現像促進剤を用いることができ、現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドロジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類等を必要に応じて添加することができる。

【0090】本発明の発色現像処理液はベンジルアルコールを實質的に含有しない（該処理液中にベンジルアルコールを10<sup>-4</sup>mol/l以下含有）ものが好ましい。

【0091】本発明の発色現像処理液には、カブリ防止\*

一般式〔E〕



【0094】上記一般式〔E〕において、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は各々水酸基、塩素又は臭素等のハロゲン原子、アルキル基、アリール基、

【0095】

【化14】



【0096】または-OR<sub>11</sub>を表す。ここでR<sub>13</sub>及びR<sub>14</sub>は各々水素原子、アルキル基（置換体を含む）、又はアリール基（置換体を含む）を、R<sub>15</sub>及びR<sub>16</sub>はアルキレン基（置換体を含む）を、R<sub>17</sub>は水素原子、アルキル基（置換体を含む）又はアリール基（置換体を含む）を

表し、Mはカチオンを表す。

【0097】さらにまた、その他ステイン防止剤、スラッシュ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0098】また発色現像剤及び黑白現像剤組成物には、下記一般式〔K-I〕～〔K-V〕で示されるキレ

28

\*等の目的で塩素イオン及び臭素イオンを添加することができる。該発色現像処理液に直接添加される場合、塩素イオン供給物質として、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、ニッケル、マグネシウム、マンガン、カルシウムまたはカドミウムの塩化物が挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム、塩化カリウムである。また、本発明の発色現像処理液に添加される蛍光増白剤の対塩の形態で供給されてもよい。臭素イオンの供給物質として、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、カドミウム、セリウムまたはタリウムの臭化物が挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム、臭化ナトリウムである。

【0092】本発色の発色現像処理液にはトリアジニルステルベン系蛍光増白剤を含有させることが本発明の目的の効果を点から好ましい。かかる蛍光増白剤としては下記一般式〔E〕で示される化合物が好ましい。

【0093】

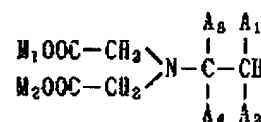
【化13】

ート剤が添加されることが好ましい。

【0099】

【化15】

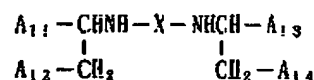
一般式〔K-I〕



【0100】

【化16】

一般式〔K-II〕



【0101】

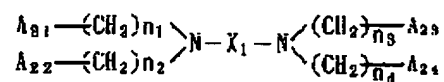
【化17】

(16)

特開平9-90581

29

一般式 ( K - III )

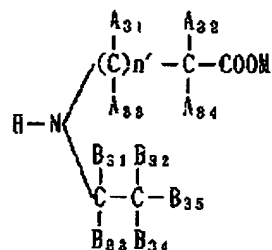


30

[0102]

\* \* [化18]

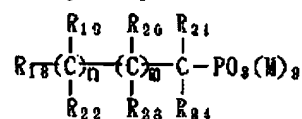
一般式 ( K - IV )



[0103]

\* \* [化19]

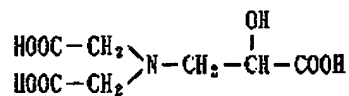
一般式 ( K - V )



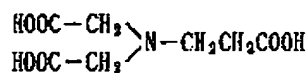
[0104]

\* \* [化20]

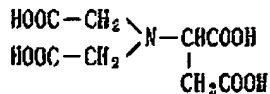
K - I - 1



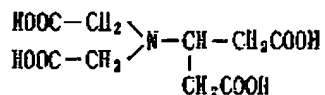
K - I - 2



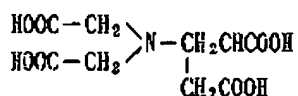
K - I - 3



K - I - 4



K - I - 5



[0105]

31

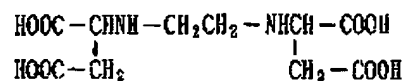
(17)

\* \* [化21]

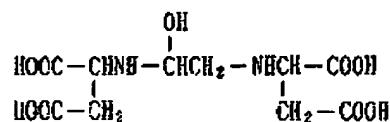
特開平9-90581

32

K - II - 1



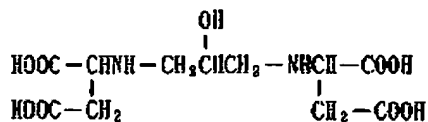
K - II - 2



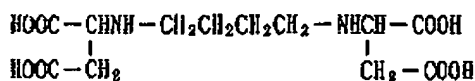
K - II - 3



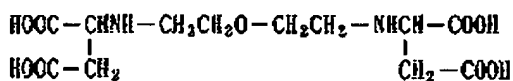
K - II - 4



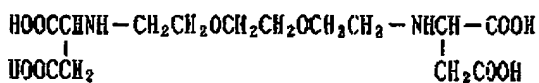
K - II - 5



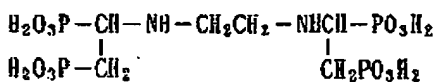
K - II - 6



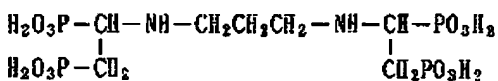
K - II - 7



K - II - 8



K - II - 9



[0106]

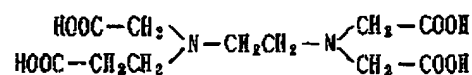
[化22]

(18)

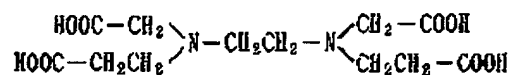
特開平9-90581

<sup>33</sup>  
 K - III - 1

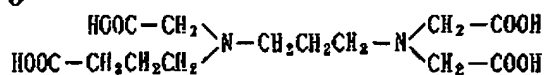
34



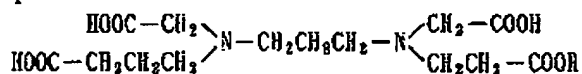
K - III - 2



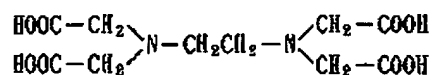
K - III - 3



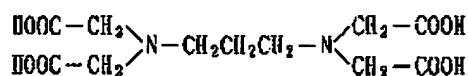
K - III - 4



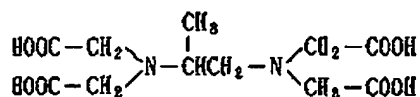
K - III - 5



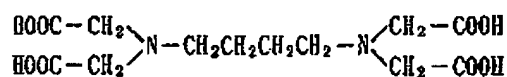
K - III - 6



K - III - 7



K - III - 8

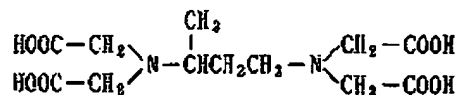


[0107]

[化23]

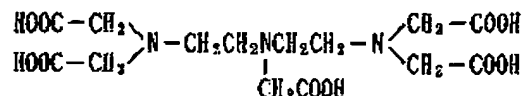
(19)

特開平9-90581

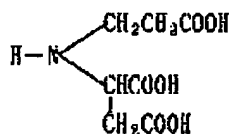
35  
K - III - 9

36

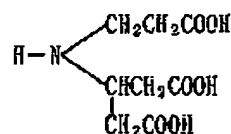
K - III - 10



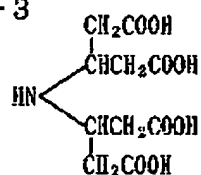
K - IV - 1



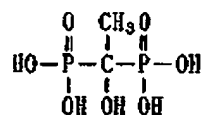
K - IV - 2



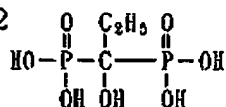
K - IV - 3



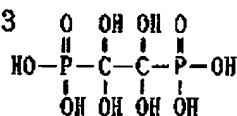
K - V - 1



K - V - 2



K - V - 3



【0108】これらキレート剤の中でも、とりわけ、K-I-2、K-II-1、K-II-5、K-III-10、K-IV-1、K-V-1が好ましく用いられる。

【0109】さらにまた上記発色現像剤にはアニオン、カチオン、両性、ノニオンの各界面活性剤を含有させることができる。また、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加してもよい。

【0110】パラフェニレンジアミン系発色現像主薬の濃度は0.005～1.00mol/lが好ましいが、更に好ましくは0.01～0.25mol/l、最も好

ましくは0.06～0.13mol/lである。

【0111】発色現像主薬はpH7以下の部分液、pH8以上の部分液のいずれに含有されても良いが、保存性、溶解度の点でpH7以下の部分液に含有されることが好ましい。温度、他の溶質の影響で発色現像主薬が溶解できない場合は、溶解可能な量の範囲で使用する事が好ましい。

【0112】〔漂白処理〕漂白処理液には少なくとも1種のアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を含有することが好ましい。異なった2種以上のアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を混合して使用しても良い。

(20)

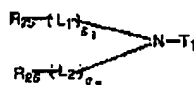
特開平9-90581

37

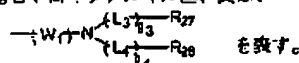
38

【0113】アミノポリカルボン酸第2鉄錯体として、以下に示すアミノポリカルボン酸の遊離酸（下記一般式〔1〕で示される化合物）の鉄錯体の形として用いられることが好ましく、前記第2鉄錯体とアミノポリカルボン酸の遊離酸とを併用することがさらに好ましい。特に好ましいのは、前記第2鉄錯体と、それを構成しているのと同様のアミノポリカルボン酸の遊離酸とを併用\*

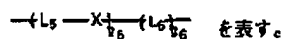
一般式〔1〕



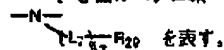
式中、 $T_1$ は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、置換されていても無置換であってもよいアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホンアミド基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、ヒドロキサム酸基ヒドロシアルキル基、又は、



$W_1$ は、置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アラルキレン基、又は、



$X$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、2個のヘテロ環、又は、



【0115】 $R_{27} \sim R_{28}$ は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、ホスホノ基、ホスホン基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、ヒドロキサム基を表し、 $R_{27} \sim R_{28}$ のうち少なくとも1つはカルボキシ基である。

【0116】 $L_1 \sim L_4$ は置換されていても無置換であってもよいアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアラルキレン基を表す。 $l_1 \sim l_4$ は、0～6の整数を表す。ただし、 $l_5 \sim l_6$ が同時に0になることはない。

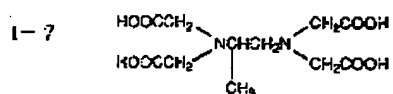
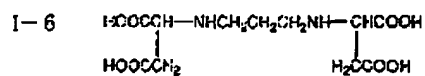
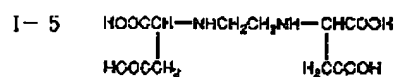
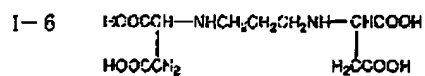
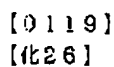
【0117】本発明に用いられるアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩を構成する一般式〔1〕で示されるアミノポリカルボン酸（例示化合物I類）の具体的例示化合物を下記に示す。

40

【0118】

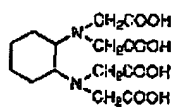
【化25】

45

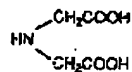


(22)

特開平9-90581

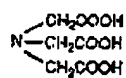
41  
I-8

I-9

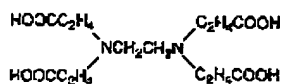


42

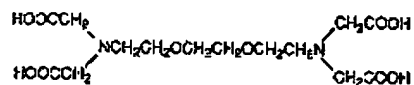
I-10



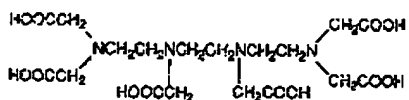
I-11



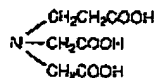
I-12



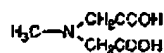
I-13



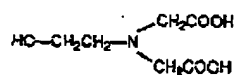
I-14



I-15



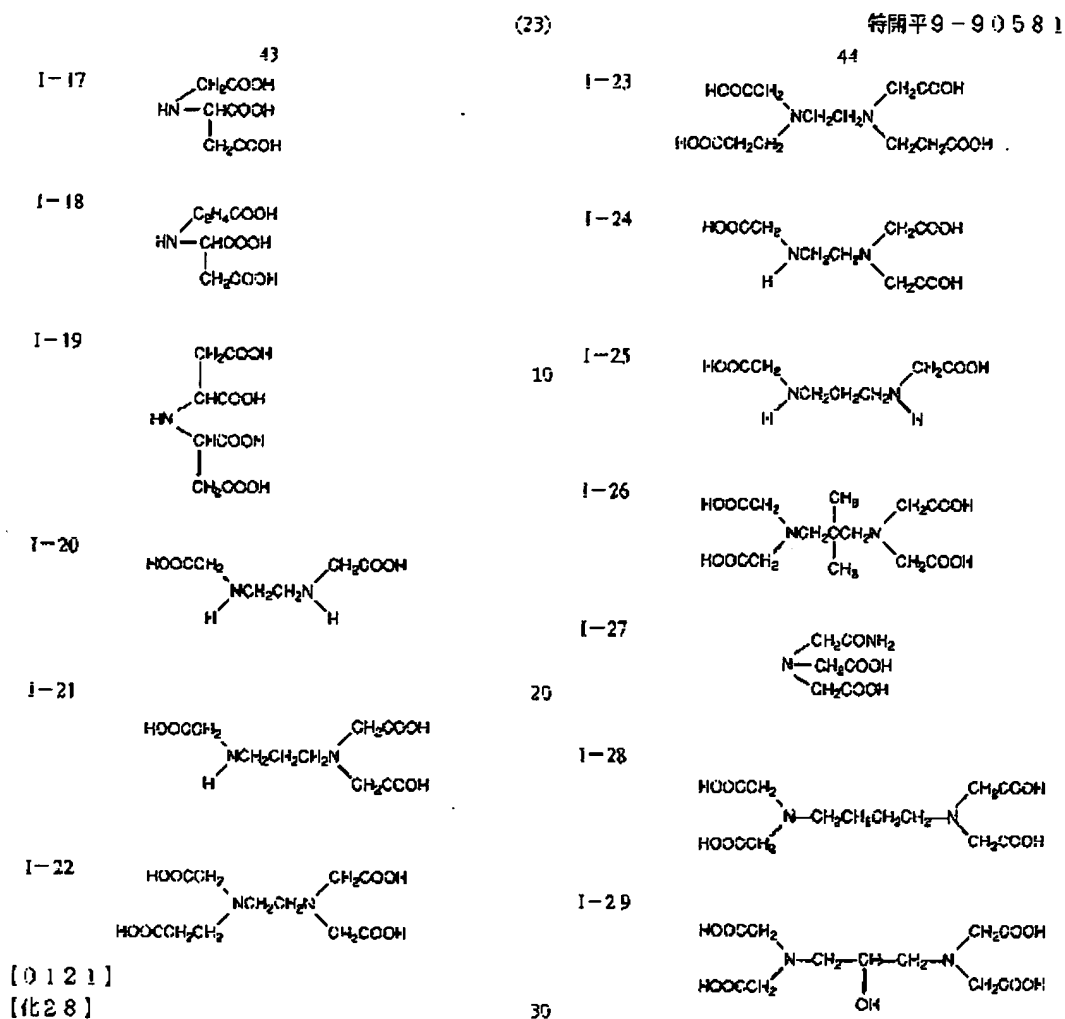
I-16



[0120]

[化27]





[0122] 本発明の効果を良好にする化合物としては、(I-1)～(I-8)、(I-12)、(I-14)～(I-20)、(I-22)、(I-23)、(I-27)が挙げられ、特に好ましい化合物としては、(I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-6)、(I-12)、(I-14)、(I-15)、(I-17)が挙げられる。

[0123] 本発明に用いられるアミノポリカルボン酸第2鉄錯体・含水塩（例示化合物II類）の具体的例示化合物を下記に示す。

[0124]

[化29]

(24)

特開平9-90581

45

46

アミノリガンド Fe(II)錯体 例示化合物Ⅱ類			アミノリガンド Fe(II)錯体の好ましい結晶水の量
記号	アミノリガンド (例示化合物Ⅰ類)	対カチオン	Fe 1 molに対する結晶水のモル数
Ⅱ-1	I-1	Na <sup>+</sup>	3
Ⅱ-2	○	K <sup>+</sup>	2
Ⅱ-3	○	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2
Ⅱ-4	I-2	Na <sup>+</sup>	3
Ⅱ-5	○	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-6	○	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Ⅱ-7	I-3	K <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	1
Ⅱ-8	○	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	1
Ⅱ-9	I-5	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-10	○	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1
Ⅱ-11	I-14	—	2
Ⅱ-12	I-28	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-13	I-26	K <sup>+</sup>	1
Ⅱ-14	I-10	—	1.5
Ⅱ-15	I-8	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2

【0125】又、漂白処理液は下記一般式〔A〕で示される有機酸化合物を含有することが好ましい。

【0129】

【化30】

【0126】一般式〔A〕

A(-COOM)。

式中、Aはn価の有機基を表し、nは1～6の整数を表し、Mはアンモニウム、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウム等）又は水素原子を表す。

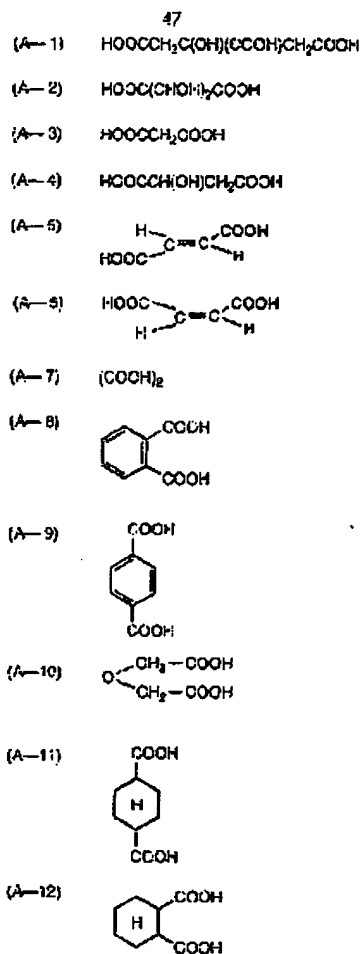
【0127】一般式〔A〕において、Aで表されるn価の有機基としては、アルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等）、アルケニレン基（例えばエチニレン基等）、アルキニレン基（例えばエチニレン基等）、シクロアルキレン基（例えば1,4-シクロヘキサジイル基等）、アリーレン基（例えばo-フェニレン基、p-フェニレン基等）、アルカントリイル基（例えば1,2,3-プロパントリイル基等）、アレーントリイル基（例えば1,2,4-ベンゼントリイル基等）が挙げられる。

【0128】以上述べたAで表されるn価の基は置換基（例えばヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等）を有するものを含む（例えば1,2-ジヒドロキシエチレン、ヒドロキシエチレン、2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリイル、メチル-p-フェニレン、1-ヒドロキシ-2-クロロエチレン、クロロメチレン、クロロエチレン等）。以下に、一般式〔A〕で示される化合物の好ましい具体例を示す。

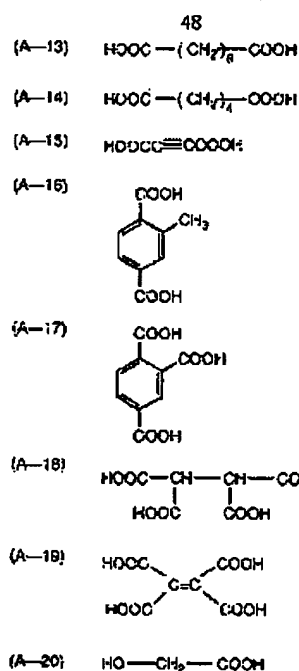
50

(25)

特開平9-90581



【0130】  
 【化31】



10

20

【0131】以上の例示化合物の中で、特に好ましいのは例示化合物 (A-1)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)、(A-13)、(A-14)、(A-15)、(A-20)であり、とりわけ好ましいのは、(A-1)、(A-5)、(A-6)、(A-13)、(A-14)、(A-20)である。

又、前記の酸の塩としては、アンモニウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられるが、保存安定性の観点からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。これらの有機酸又はその塩は、単独で用いることも出来るし2種以上を併用することも可能である。前記アミノポリカルボン酸第2鉄錯塩と有機酸及び／又はその塩を混合する際には、各々を顆粒として顆粒同士を混合しても良いが、造粒時に混合して一つの造粒物とすると本発明の効果をより良好に奏する。更にこれらの顆粒を加圧圧縮すると強度に優れた錠剤を得ることが出来る。

【0132】又、漂白処理液には、再ハロゲン化剤を含むしても良い。再ハロゲン化剤としては公知のものを使用できるが、例えば、臭化アンモニウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、沃化カリウム、沃化ナトリウム、沃化アンモニウム等の化合物が挙げられる。

【0133】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0134】実施例1

図1は、自動顕像機の主要部の概略構成図である。図2は自動顕像機の主要部の斜視図である。図3は自動顕像

(26)

特開平9-90581

49

50

機の供給口乾燥防止手段近傍の斜視図である。

【0135】〔装置〕ハロゲン化銀写真感光材料Pを所定の搬送速度で搬送する搬送手段として、図示しない搬送ローラ他、加熱ドラム11、圧着ベルト15、加熱ベルト33や漂白定着処理槽以降の搬送ローラなどがある。そして、処理液供給手段52が処理液を供給する先よりも搬送手段の搬送方向上流側の所定位置に、感材Pの存在を検出する感材検出手段70を有する。そして、感材検出手段70の感材Pの搬送経路下流には、ハロゲン化銀写真感光材料Pを加熱する加熱手段10がある。加熱手段10には、加熱ドラム11がある。また、加熱ドラム11の上側に出口側ローラ12がある。加熱ドラム11の左側に入口側ローラ13がある。出口側ローラ12の左側に入口側ローラ13の上側に圧着ベルト駆動ローラ14がある。圧着ベルト15が、出口側ローラ12、入口側ローラ13及び圧着ベルト駆動ローラ14に架け渡され、加熱ドラム11の周面の90°の区間に渡って加熱ドラム11に圧着されながら動くことにより、加熱ドラム11に感材Pを圧着して搬送させる。これらにより、感材Pは加熱される。

【0136】加熱ドラム11の感材Pの搬送経路下流に現像処理手段50がある。現像処理手段50は、感材Pを処理する処理液（発色現像液）を収容する処理液容器として第一処理液容器51と第二処理液容器56を有する。第一処理液容器51と第二処理液容器56は外気に対して密閉されている。処理液供給手段52としては後述する供給ヘッドを使用する。これにより、処理液供給手段52が、加熱手段10により加熱された感材Pの乳剤面に気相を介して処理液（発色現像液）を供給する。また、第一処理液容器51の上方で第二処理液容器56の左方には循環ポンプ54があり、第一処理液容器51と第二処理液容器56との隔壁にフィルタ55があり、循環ポンプ54が作動させることにより、図4の矢印に示す方向に、発色現像液を第一処理液容器51から循環ポンプ54、第二処理液容器56、フィルタ55の順に循環させる。また、回転子57が第二処理液容器56の中で回転して第二処理液容器56内の処理液を攪拌する。

【0137】これにより、第二処理液容器56から処理液供給手段52の間に設けられ、第二処理液容器56からの処理液を濾過する濾過手段（フィルタ55）を有することになる。

【0138】図4は図1の自現像機において現像処理手段50を2つ有する自現像機の主要部の概略構成図である。

【0139】図1で示した自現像機を用いて処理を行う場合を処理方法1とし、図4で示した自現像機を用いる場合を処理方法2とする。

【0140】また第二処理液容器56には補充液供給手段59から補充液が供給される。

【0141】処理液供給手段52には、供給ヘッドへの

処理液の供給を感材Pの幅方向の途中でストップする第一シャッタ62と第二シャッタ64が設けられている。第一シャッタ62は第一シャッタ駆動部61により供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入離脱自在に駆動され、第二シャッタ64は第二シャッタ駆動部63により供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入離脱自在に駆動される。図2では、第二シャッタ64が供給ヘッドへの処理液の供給路に挿入された状態を示す。

【0142】処理液供給手段52の下には、処理液供給手段52の供給ヘッドの供給口にある処理液の乾燥を防止するために、処理液を感材Pに供給しない時に供給ヘッドの供給口を蓋する供給口乾燥防止手段80がある。供給口乾燥防止手段80は、可動蓋81と、可動蓋81を支える支持棒82と、支持棒82を上下に移動させるモータ83がある。支持棒82にはラックがモータ83にはピニオンを設けるなどにより、モータ83により支持棒82を上下に駆動する。可動蓋81は断面凹形状であり、後述するように、感材Pの処理を行わない待機状態においても、処理液供給手段52は定期的に処理液を供給するが、この際に若干可動蓋81が下に移動し、処理液供給手段52から供給された処理液を受け、支持棒82の中に設けられた図示しない孔を通して、廃液部に処理液を排出することにより、この処理液で周辺の装置が汚れることを防止する。

【0143】処理液供給手段52により気相を介して処理液を供給される所の感材Pの搬送経路下流側に感材Pを加熱する第二加熱手段30がある。第二加熱手段30には、加熱ローラ31、駆動ローラ32、加熱ベルト33がある。加熱ベルト33は加熱ローラ31と駆動ローラ32に掛け渡されている。加熱ローラ31は、処理液供給手段52により気相を介して処理液を供給される先の感材Pの搬送経路下流側にあり、加熱ベルト33を加熱する。加熱ローラ31より感材Pの搬送経路下流側にある駆動ローラ32は加熱ベルト33を駆動させる。これにより、加熱ベルト33が加熱された状態で感材Pを加熱する。そして、処理液供給手段52により気相を介して処理液をその乳剤面に供給されたハロゲン化銀写真感光材料を、第二加熱手段30が加熱することになる。

【0144】その後、現像処理手段50により発色現像処理された感材Pは漂白定着処理槽BFで漂白定着処理され、安定化処理槽STで安定化処理される。

【0145】図5は2種類の発色現像用処理液を供給できる浸漬現像用の自現像機の処理槽部の概念図である。感光材料は露光された後、複数対の送りローラによって搬送され現像処理槽CD1で先ず処理される。その後発色現像処理槽CD2、漂白定着処理槽BF、安定化処理槽STBにローラ搬送手段により順次搬送されそれぞれ処理される。前記各処理が行われた後、感光材料乾燥部で乾燥されて感光材料は、機外に排出される。この自現像機を用いる処理を処理方法3とする。

(27)

特開平9-90581

51

【0146】図6は空間を介して処理液供給手段CD1により発色現像処理液を供給した後に感光材料を処理槽CD2の処理液に浸漬させることにより処理液を供給することの可能な自現像の発色現像処理部の概略構成図である。発色現像処理後、漂白定着処理、安定化処理された後、乾燥されて機外に排出される。この自現像を用いる処理を処理方法4とする。

【0147】〔加熱条件〕50℃の表面温度の加熱ドラム11で、感材Pの乳剤面温度を50℃に加熱する。

【0148】〔供給ヘッド〕線状の供給ヘッドを使用する。この線状の供給ヘッドは、感材Pの搬送方向と垂直\*

52

\*である。供給口の配列は図11に示すように、二列の千鳥配列である。供給口の間隔は最近接供給口との縦間距離で100μmである。供給口の直径100μm（面積 $7.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ ）で、1秒間の処理液供給回数5000回、ハロゲン化銀写真感光材料1m<sup>2</sup>あたりの処理液供給量は処理方法1で50mlであり、処理方法2、4においては25mlである。

【0149】〔感光材料〕通常の方法で露光されたコンカ株式会社QA-A6ペーパーを処理する。

【0150】〔処理液処方：1リットルあたり〕

#### 発色現像液-1

亜硫酸ナトリウム	0.2g
ビス（スルホエチル）ヒドロキシルアミンジナトリウム	12.0g
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0g
ポリエチレングリコール#4000	10.0g
炭酸カリウム	40.0g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（B-（メタンスルホンアミド）エチル）アニリン硫酸塩（CD-3）	10.0g
水酸化カリウムまたは硫酸を用いてpHを10.0に調整する。	

【0151】

#### 発色現像液-2

##### 部分液A（A液）

亜硫酸ナトリウム	0.4g
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0g
ポリエチレングリコール#4000	10.0g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（B-（メタンスルホンアミド）エチル）アニリン硫酸塩（CD-3）	40.0g
水酸化カリウムまたは硫酸を用いて表に記載のpHに調整する。	

【0152】

##### 部分液B（B液）

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	3.0g
ポリエチレングリコール#4000	10.0g
炭酸カリウム	80.0g

水酸化カリウムまたは硫酸を用いて表に記載のpHに調整する。

【0153】（漂白定着・安定化処理工程）コンカ株式会社CPK-2-J1プロセスの処理条件で同プロセス用処理剤を用いて処理を行った。

【0154】図1、4、5、6で示される自現像を用いて1日当たり5m<sup>2</sup>の割合でカラーペーパーを3週間連続処理を行った。

【0155】図1の自現像を用いた処理方法1は発色現像液-1を用い処理時間10秒で処理を行った。補充液は発色現像液-1をそのまま用いた。

【0156】図4の自現像を用いた処理方法2は発色現像液-2を用い処理時間10秒で処理を行った。補充液は発色現像液-2A、Bをそのまま用いた。発色現像液

40

-2のA液、B液の順に供給間隔を0.3秒で供給した。図1、4、5、6で示される自現像を用いて1日当たり5m<sup>2</sup>の割合でカラーペーパーを3週間連続処理を行った。

【0157】図4の自現像を用いた処理方法2は実施例1と同じ条件で処理した。補充液は発色現像液-2A、Bをそのまま用いた。

【0158】図5の自現像を用いた処理方法3の発色現像処理工程の処理条件は以下の通りである。

【0159】

【表1】

(28)

特開平9-90581

53

54

処理液供給手段	使用液	処理時間	処理温度	供給量
CD-1	発色現像液-2A (pH1.5)	5秒	39.5℃	25ml/ml
CD-2	発色現像液-2A (pH19.0) 1ℓに KCl 3.7g を添加	5秒	39.5℃	25ml/ml

【0160】ここでの処理時間とは感光材料が処理液に浸漬されてから次の処理液で処理されるまでの時間のことをいう。

\* 像処理工程の処理条件は以下の通りである。

【0162】

【表2】

【0161】図6の自現機を用いた処理方法4の発色現\*10

処理液供給手段	使用液	処理時間	処理温度	供給量
CD-1	発色現像液-2A (pH1.6)	—	—	25ml/ml
CD-2	発色現像液-2B (pH13.0)1ℓに KCl 3.7g を添加	5秒	39.5℃	25ml/ml

【0163】尚、空間を介する処理液供給手段CD1から発色現像液-2Aを供給した5秒後に処理槽CD2に浸漬させた。

\* 1. CD2、処理方法4のCD2で用いた発色現像液用補充液は次の通りである。

【0165】

【0164】浸漬処理の場合、即ち処理方法3のCD ※20

部分液A (A液)

亜硫酸ナトリウム	0.6 g/l
ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	4.3 g/l
ポリエチレングリコール#4000	14.3 g/l
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	28.6 g/l
CD-3	64.0 g/l

部分液 (B液)

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム	4.3 g/l
ポリエチレングリコール#4000	14.3 g/l
炭酸カリウム	115.0 g/l

連続処理開始時及び連続処理後、ウェッジ状に露光された試料を処理し、処理後の試料のBlueの最高反射濃度Dmax (Y)の測定を行った。本発明の実施例においてはDmax (Y)が2.0より低い場合は濃度として不十分である。発色現像液-1および発色現像液-2のA液を処理容器または処理槽に入れたまま2週間室温で保存し、処理容器または処理槽中の処理液の着色とタールの発生の様子の観察を行い、以下の基準で評価を行った。

【0166】◎： 処理液の着色が少なく、タールの発生は全く見られない

○： 処理液の着色が見られるものの、タールの発生は見られない

△： タールの発生がわずかに確認されるが、問題のない程度である

×： タールがかなり発生している。

【0167】また、連続処理開始時に、一様に露光をかけた試料を処理し、現像のムラの発生の様子の観察を行い、以下の基準で評価を行った。結果を表1にまとめた。

【0168】◎： 現像ムラは全く見られない

○： 濃度の測定により現像ムラが確認されるが、目視では問題ない

×： 現像ムラが確認される。

【0169】

【表3】

(29)

特開平9-90581

55

56

実験 No.	処理 方法	発色現像液2のpH		Dmax(Y)		保存後 の露光 の様子	現像後 の様子	備考
		A液	B液	開始時	終了後			
1-1	1	—	—	1.50	1.00	X	○	比較例
1-2	2	1.5	13.0	2.25	2.23	○	○	本発明
1-3	3	1.5	19.0	2.21	2.03	X	○	比較例
1-4	4	1.6	13.0	2.22	2.20	○	○	本発明
1-5	2	4	13	2.20	2.17	○	○	本発明
1-6	2	6	14	2.08	2.09	△	○	本発明
1-7	2	6	13	2.18	2.14	△	○	比較例
1-8	2	6	10	2.10	2.06	△	○	本発明
1-9	2	6	9	2.05	2.03	△	○	本発明
1-10	2	6	8	1.84	1.81	△	○	本発明
1-11	2	6	7	0.14	0.18	△	X	比較例
1-12	2	7	13	2.14	2.10	△	○	本発明
1-13	2	7.5	13	2.04	1.84	X	X	比較例

【0170】表3から分かるように処理液供給手段を2つ備えた処理方法の方が1つの場合に比較して現像進行性が高く処理液の保存状態も良好であることが分かる。空間を介する処理液供給手段を少なくとも1つ備えた処理方法を用いることにより2つの槽を用いた処理方法と比較して連続処理時の保存性が大きく向上することが分かる。また、pHが7以下の部分液と8以上の部分液から構成される本発明の発色現像液により良好な処理性能が得られ、タールの発生を防止することができることが分かる。

【0171】また、2種類の部分液を用いた場合でも発色現像処理液のpHを調整する本発明の発色現像処理液の供給方法により現像ムラが抑えられることがわかる。

【0172】実施例2

実施例1の図4で示される自現像を用いて、2つの供給\*

\*ヘットの処理液供給量と発色現像液-2の発色現像主薬と炭酸カリウムの濃度を表4に示すように変化させ、発色現像液-2のA液、B液のpHをそれぞれ1.5、13.0に調整した以外は実施例1と同様の処理を現像時間10秒で行った。処理された試料のBlueの最高反射度を測定した。また、現像処理液を供給後、露光定着処理槽に入る前に試料を取り出し、現像処理液の液だれの様子を観察した。その評価の基準を以下に示す。

【0173】◎：液だれは全く見られない

○：液の盛り上がりが見えなくなる

△：液が盛り上がっているが液だれは見られず問題はない

X：液だれが確認される

結果は表4に示す。

【0174】

【表4】

実験 No.	主薬濃度 (g/L)	炭酸カリウムの濃度 (g/L)	処理液供給量(ml)			Dmax (Y)	液だれ の様子	備考
			A液	B液	比率			
2-1	400	400	2.5	2.5	1	2.02	◎	本発明
2-2	400	400	2.5	5	2	2.08	◎	本発明
2-3	400	400	2.5	25	10	2.11	◎	本発明
2-4	400	400	2.5	100	40	2.08	◎	本発明
2-5	400	400	2.5	250	100	2.05	○	本発明
2-6	400	400	2.5	300	120	2.04	△	本発明
2-7	40	80	25	25	1	2.25	◎	本発明
2-8	40	80	25	50	2	2.21	◎	本発明
2-9	40	80	25	250	10	2.22	○	本発明
2-10	40	40	25	275	11	2.21	△	本発明

【0175】表4から明らかなように、供給量が最大の部分液と最小の部分液の比が1～100であれば十分な濃度を与えることが可能であり、また液だれが発生しないことが分かる。

【0176】実施例3

実施例1の図2で示される自現像を用いて発色現像液-

(30)

特開平9-90581

57

58

2の発色現像主薬の濃度を表5に示すように変化させ、発色現像液-2のA液、B液のpHはそれぞれ1.5、13.0に調整した以外は実施例1と同様の処理を現像時間10秒で行った。処理された試料のBlueの最高反射濃度を測定した。発色現像液-2のA液を処理容器に封入したまま2週間室温で保存し、処理液容器中の処理液の着色とタールの発生の様子を観察を行い、以下の基準で評価を行った。結果を表5にまとめた。

【0177】◎： 処理液の着色がほとんど無く、ター\*

\*ルの発生は全く見られない

○： 処理液は着色しているものの、タールの発生は見られない

△： タールの発生がわずかに確認されるが、問題のない程度である

×： タールがかなり発生している。

【0178】

【表5】

実験No.	発色現像主薬濃度		Dmax(Y)	処理容器の様子	備考
	g/l	mol/l			
3-1	2	0.0046	2.03	◎	本発明
3-2	5	0.011	2.16	◎	本発明
3-3	30	0.069	2.22	◎	本発明
3-4	40	0.092	2.25	◎	本発明
3-5	50	0.11	2.21	◎	本発明
3-6	100	0.23	2.13	○	本発明
3-7	200	0.46	2.09	○	本発明
3-8	400	0.92	2.01	○	本発明
3-9	450	1.03	1.97	△	本発明

【0179】表5から明らかなように、発色現像主薬の濃度がそれぞれ0.005～1.00mol/Lである場合に十分な濃度を与えることが可能になり、本発明の効果をより一層発揮できることが分かる。

【0180】実施例4

実施例1の図4で示される自現像を用いて発色現像液-2の炭酸カリウムの濃度を表6に示すように変化させ、発色現像液-2のA液、B液のpHはそれぞれ1.5、13.0に調整し、発色現像液-2のA液の発色現像主薬の濃度を40g/Lに固定した以外は実施例1と同様の処理を現像時間10秒で行った。処理された試料のBlueの最高反射濃度を測定した。結果を表6に示した。

【0181】

【表6】

実験No.	炭酸カリウム濃度		Dmax(Y)	備考
	g/l	mol/l		
4-1	10	0.072	2.03	本発明
4-2	15	0.11	2.14	本発明
4-3	50	0.36	2.22	本発明
4-4	80	0.50	2.25	本発明
4-5	160	1.16	2.21	本発明
4-6	450	3.26	2.10	本発明
4-7	500	3.60	1.98	本発明

【0182】表6から明らかなように、アルカリ剤の濃度がそれぞれ0.1～3.5mol/Lである場合に十分な濃度を与えることが可能になり、本発明の効果をより一層発揮できることが分かる。

【0183】実施例5

実施例1の図4で示される自現像を用いて2つの処理液の供給間隔を表7に示すように変化させ、発色現像液-2のA液、B液のpHはそれぞれ1.5、13.0に調整し以外は実施例1と同様の処理を現像時間10秒で行った。処理された試料のBlueの最高反射濃度を測定した。結果は表7に示した。

【0184】

【表7】

実験No.	供給間隔(秒)	Dmax(Y)	備考
5-1	0.1	2.21	本発明
5-2	0.3	2.25	本発明
5-3	1	2.20	本発明
5-4	3	2.15	本発明
5-5	6.6	2.10	本発明
5-6	7	2.04	本発明

【0185】表7の結果から、2つの処理液の供給間隔が6.6秒以内、すなわち次処理工程に移るまでの時間の2/3以内に供給されることで現像反応が完了し、本発明の効果をより一層発揮できることが分かる。



(31)

特開平9-90581

59

60

## 【0186】実施例6

実施例1の図4で示される自現機を用いて2つの処理液の供給の順序を変化させ、発色現像液-2のA液、B液のpHをそれぞれ1.5、13.0に調整した以外は実施例1と同様の処理を現像時間10秒で行った。最後に供給する液が発色現像液-2のB液である場合を順序1とし、A液の場合を順序2とする。処理された試料のBlueの最高反射濃度を測定した。結果は表8に示した。

【0187】

【表8】

実験No.	液供給順序	Dmax(Y)	備考
6-1	1	2.25	本発明
6-2	2	2.10	本発明

【0188】表8に示すように、B液すなわち、発色現像液のpHが8以上の部分液が最後に供給されることにより、本発明の効果をより一層発揮できることが分かる。

## 【0189】実施例7

図7は、実施例1の図2で示される自現機の現像処理手段を錠剤型処理剤を投入し溶解した処理液を供給できるように改造した装置の斜視図である。

【0190】固体処理剤及び補充水の供給手段の詳細な説明は以下の通りである。

【0191】第二処理液容器56には補充水供給手段59から補充水を供給される。また、第二処理液容器56にハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤を供給する固体処理剤供給手段40が第二処理液容器56の処理液面53上方に設けられている。固体処理剤供給手段40は、固体処理剤容器49から固体処理剤を一定量ずつ供給する定量供給部41と、定量供給部41から供給された固体処理剤を処理液に導く誘導部44を有する。固体処理剤としては錠剤Jを用いることで、定量性を向上させ、処理液容器内の処理剤成分の変動を低減できる。固体処理剤容器49の内部は隔壁により4行4列の16の部屋（複数の部屋）に分割されており、それぞれの部屋に錠剤を実質的に点接触または線接触で一列に収容できるようにになっている。これにより、固体処理剤どうしが固着したりすることを防止できる。

【0192】特に、本発明の場合、処理液容器の容量を小さくでき、そのためには錠剤の大きさも従来のものよりも小さくするため、固体処理剤どうしが固着しやすいので、特に有用である。定量供給部41はその内部に回転する回転ロータ42が設けられている。そして、固体処理剤容器49の部屋の2行ずつに対応して受容部43が設けられており、回転ロータ42が180度回転する毎に錠剤Jが2個ずつ受容部43に受容され、受容部43から誘導部44へ錠剤Jが2個ずつ供給される。この

際、固体処理剤供給時以外は、回転ロータ42は受容部43がない所が誘導部44に面しているため、この回転ロータ42で処理液からの湿気が固体処理剤容器49側に来ることを防止している。誘導部44は、略S字の形になっており、固体処理剤が勢いよく処理液面53に落下して液をはね上げることを防止すると同時に、処理液からの湿気が多量に回転ロータ42に来ることを防止している。特に、本発明の場合、処理液容器の容量を小さくでき、そのためには錠剤の大きさも従来のものよりも小さくするため、固体処理剤と回転ロータ42などが固着しやすいので、特に有用である。

【0193】次に、本実施例で用いるハロゲン化銀写真感光材料用処理剤及び処理工程について説明する。

## 【0194】＜発色現像用処理剤＞

発色現像用錠剤型処理剤-1

現像主薬のCD-3すなわち4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-〔β-(メタンスルホンアミド)エチル〕アニリン硫酸塩400gと亜硫酸ナトリウム4.0gとポルトエンスルホン酸を市販のパンダムミル中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉末を重量平均分子量4000のポリエチレングリコール100gを加え市販の混合機で均一に混合する。次に市販の攪拌造粒機中で7分間室温にて15mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0195】得られた造粒物を市販のロータリー打錠機（菊水製作所（株）製クリーンプレスコレクトH18）により直径20mm、厚み7mm、1錠当たりの充填量を4.55g、打錠圧力を4tとし、連続圧縮打錠を行い、発色現像用錠剤型処理剤-1を作成した。

## 【0196】発色現像用錠剤型処理剤-2

ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム30g、無水炭酸ナトリウム800gを市販のパンダムミル中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉末を重量平均分子量4000のポリエチレングリコール100gを加え市販の混合機で均一に混合する。次に市販の攪拌造粒機中で7分間室温にて30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40℃にて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。

【0197】得られた造粒物を室温にて市販のクロスロータリー式混合機を用いて10分間混合し、これにN-ミリスチル-アラニンナトリウム5gを加えて3分間さらに混合する。この混合物を市販のロータリー打錠機（菊水製作所（株）製クリーンプレスコレクトH18）により直径20mm、厚み7mm、1錠当たりの充填量を3.68g、打錠圧力を4tとし、連続圧縮打錠を行い、発色現像用錠剤型処理剤-2を作成した。

## 【0198】発色現像用処理液-1

上記発色現像用錠剤型処理剤-1の11個を水11に溶解して、発色現像用処理液-1を作成した。

(32)

特開平9-90581

61

62

【0199】発色現像用処理液-2

\*【0200】発色現像用処理液-1、発色現像用処理液-2の補充水量と錠剤供給量を以下に示す。

上記発色現像用錠剤型処理剤-2の20個を水11に溶解して、発色現像用処理液-2を作成した。

\*【0201】

	補充水量 (ml/m <sup>2</sup> )	錠剤供給量 (J/m <sup>2</sup> )
発色現像用処理液-1	49.6	0.55
発色現像用処理液-2	49.3	1.00

前述の図7で示される自現像機を用いて補充剤として錠剤を用いる補充方法を補充方法2とし、図4で示される自現像機を用いて補充剤として液剤を用いる場合を補充方法1とする。図1、図4および図7の自現像機を用いて、1日当たり5m<sup>2</sup>の割合でカラーペーパーを3週間連続処理を行った。発色現像液-2のA液、B液のpHはそれぞれ1.5、1.3、0に調整し、発色現像液-2のA液の発色現像主薬の濃度を40g/Lに固定した以外は実施例1と同様の処理を現像時間10秒で行った。処理後の試料のBlueの最高反射濃度を測定した。また、連続処理後の処理液容器の観察を行い処理液供給手段の処

※処理液供給ヘッドの目詰まりの程度を調べ、以下の基準で評価を行った。結果を表9に示した。

【0202】◎：容器のタールの発生は全く見られ

ず、ヘッドの目詰まりも全くない

○：容器のタールの発生が容器の壁にわずかに確認されるが、ヘッドの目詰まりもなく問題のない程度である

×：容器のタールがかなり発生していて、ヘッドの目詰まりが起り現像に支障をきたしている。

【0203】

【表9】

実験No.	処理方法	補充方法	Dmax(Y)	容器とヘッドの目詰まりの様子	備考
7-1	1	1	1.27	×	比較例
7-2	2	1	2.25	○	本発明
7-3	2	2	2.28	◎	本発明

【0204】表9から明らかなように、補充は錠剤で行った方がより高い濃度が得られ、また処理液容器内のタールの発生とヘッドの目詰まりも抑えられ、本発明の効果がより一層発現されることが分かる。

【0205】

【発明の効果】本発明によるハロゲン化銀写真感光材料の発色現像処理液の供給方法および現像処理方法は現像ムラを抑え、迅速処理可能であり、処理安定性に優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】自動現像機的主要部の概略構成図である。

【図2】自動現像機的主要部の斜視図である。

【図3】自動現像機の供給口乾燥防止手段近傍の斜視図である。

【図4】現像処理手段を2つ有する自現像機的主要部の概略構成図である。

【図5】2種類の処理液を供給できる浸漬現像用の自現像機の処理槽部の概念図である。

【図6】自現像機の発色現像処理部の概略構成図である。

【図7】錠剤型処理剤を投入し溶解した処理液を供給できる装置の斜視図である。

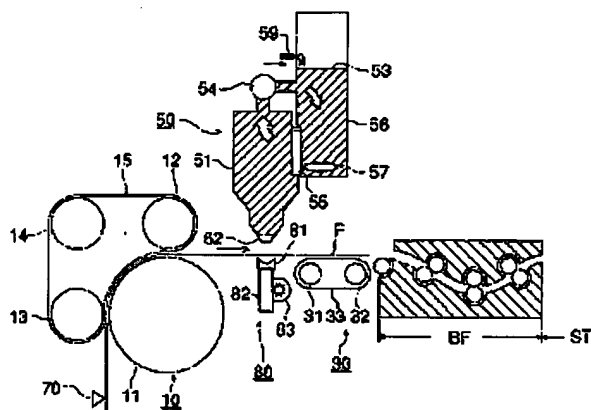
【符号の説明】

- 10 加熱手段
- 11 加熱ドラム
- 30 第二加熱手段
- 33 加熱ベルト
- 49 固体処理剤供給手段
- 50 現像処理手段
- 51 第一処理液容器
- 52 処理液供給手段
- 54 循環ポンプ
- 55 フィルタ
- 56 第二処理液容器
- 57 回転子
- 70 感材検出手段
- 80 供給口乾燥防止手段

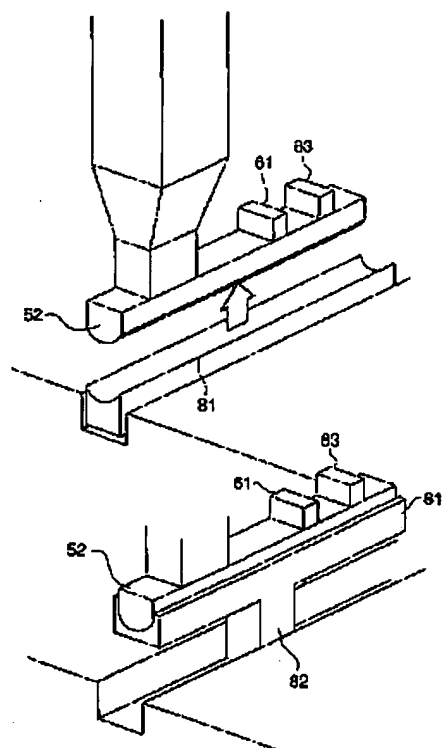
(33)

特開平9-90581

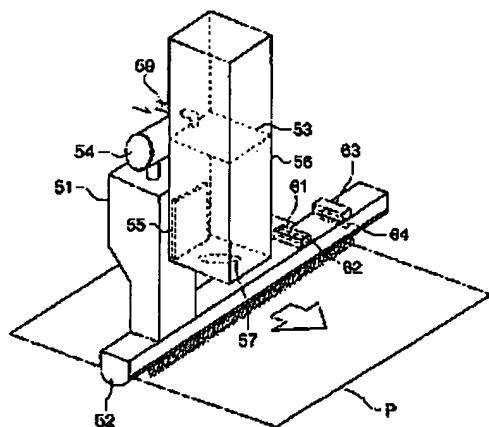
【図1】



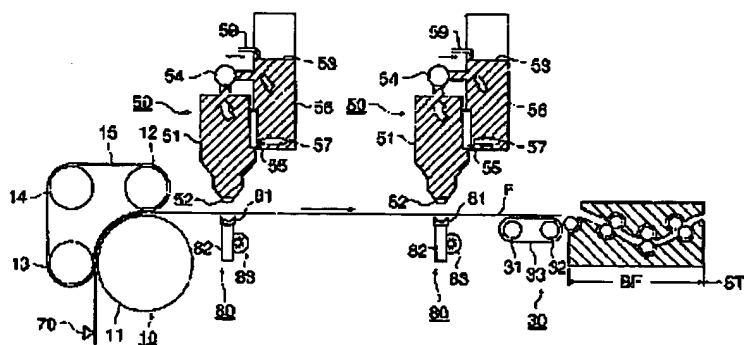
【図3】



【図2】



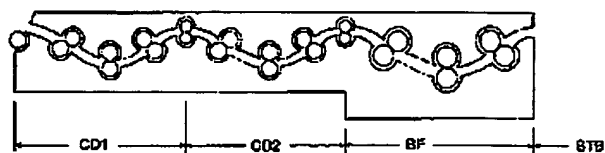
【図4】



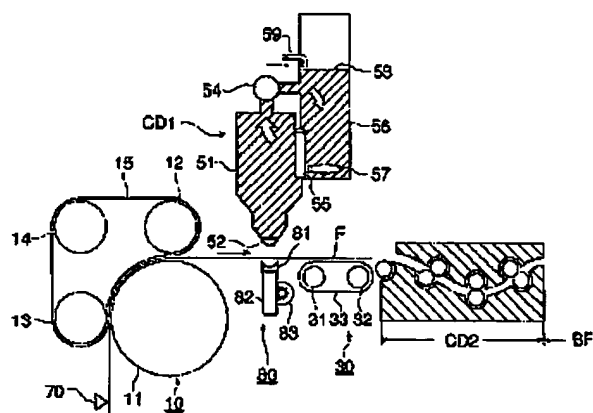
(34)

特開平9-90581

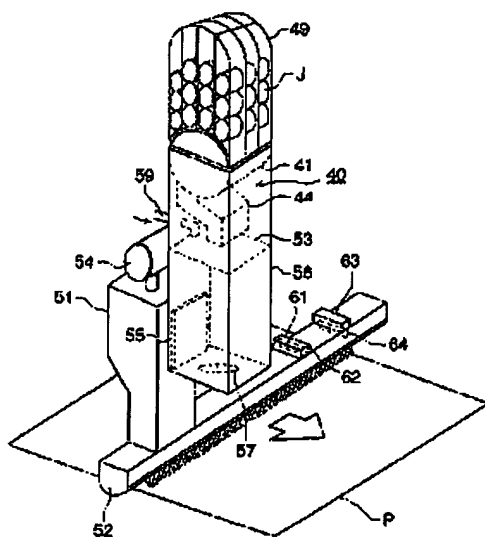
【図5】



【図6】



【図7】



(35)

特開平9-90581

フロントページの続き

(72)発明者 萩原 茂枝子  
東京都日野市さくら町1番地ユニカ株式会  
社内